

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



**Estudio conformacional del macrociclo  
1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y de sus  
complejos metálicos del grupo 10**

**Titulación:** Ingeniería Industrial  
**Alumna:** Miriam Zamora Izquierdo  
**Directores:** Luis García González  
José Luis Serrano Martínez

Cartagena, junio de 2016



# **Estudio conformacional del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y de sus complejos metálicos del grupo 10**

Memoria presentada en la Escuela  
Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial de la Universidad  
Politécnica de Cartagena para optar a  
la diplomatura de Ingeniería  
Industrial

**Miriam Zamora Izquierdo**





DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MINERA,  
GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA

---

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**D. Luis García González y D. José Luis Serrano Martínez,**  
profesores de la Universidad Politécnica de Cartagena, del Área de  
Química Inorgánica, como **directores del Proyecto Fin de Carrera**  
titulado: **“Estudio conformacional del macrociclo 1,4,8,11-  
tetraazaciclotetradecano y de sus complejos metálicos del grupo  
10”**

**HACEN CONSTAR:**

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por la alumna  
**Miriam Zamora Izquierdo**, en el Departamento de Ingeniería  
Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica.

Cartagena, junio de 2016

Fdo.: Luis García González

Fdo.: José Luis Serrano Martínez



## AGRADECIMIENTOS

A todos los que han creído en mí y me han apoyado a lo largo de la carrera, en especial a mi familia que ha sido mi gran apoyo, y por supuesto al profesor Luis García por su dedicación en este Proyecto.





## ÍNDICE

### CAPÍTULO I

	Página
I.1. INTRODUCCIÓN.....	15
I.2. ARTÍCULO.....	15
I.3. EL LIBRO <i>THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXES</i> .....	18
I.3.1.- Referencias.....	19
I.4. OBJETIVOS.....	22

### CAPÍTULO II

II.1. MEDIOS A UTILIZAR.....	25
II.1.1.-Base de datos CSD.....	25
II.1.2.-Programas específicos.....	34
II.2. SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS.....	39
II.2.1.-Estudio de la búsqueda.....	40
II.3. REFERENCIAS.....	42

### CAPÍTULO III

III.1. EL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO.....	45
III.1.1.- Conocimientos teóricos .....	45
III.2. TUTORIAL.....	49
III.3. ESTUDIO DEL MACROCICLO $C_{10}H_{24}N_4$ Y DE SUS CATIONES $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$ Y $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ .....	68
III.4. ESTUDIO DEL MACROCICLO CON SUSTITUYENTES EN ÁTOMOS DE NITRÓGENO.....	77
III.4.1.- Macrociclos con un sustituyente.....	77
III.4.2.- Macrociclos con dos sustituyentes iguales.....	80
III.4.3.- Macrociclos con tres sustituyentes .....	86
III.4.4.- Macrociclos con cuatro sustituyentes .....	87
III.5. ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEXILO Y FENILO.....	99
III.5.1.- El macrociclo con ciclohexilo .....	99



III.5.2.- El macrociclo con fenilo.....	103
III.6. EL MACROCICLO ESTUDIADO EN EL “TUTORIAL” .....	109

## **CAPÍTULO IV**

IV.1.- EL MACROCICLO 1,4,8,11- TETRAAZACICLOTETRADECANO COMPLEJADO.....	117
IV.1.1- Complejos de níquel.....	117
IV.1.2- Complejos de paladio y de platino.....	135
IV.1.3- Restantes complejos.....	142
IV.1.4- Complejos de níquel, paladio y platino con el macrociclo con dos grupos carbonilos (tutorial).....	145
IV.2.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS.....	148
IV.2.1- Macrociclo sin complejar.....	148
IV.2.2- Macrociclo complejo.....	162

## **CAPÍTULO V**

V.1.- CONCLUSIONES.....	177
-------------------------	-----



# CAPÍTULO I



## I.1.- INTRODUCCIÓN

El presente Proyecto Fin de Carrera es la continuación de otros dos desarrollados en el Área de Química Inorgánica en los que se abordaba el estudio conformacional de complejos de 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, el primero, y complejos de 1,4-dioxo-8,12-diazaciclopentadecano, el segundo, así como, en ambos, sus macrociclos relacionados, siendo sus autores los alumnos de la Universidad Politécnica de Cartagena Miriam Zamora Izquierdo y Luis García Sánchez, respectivamente.

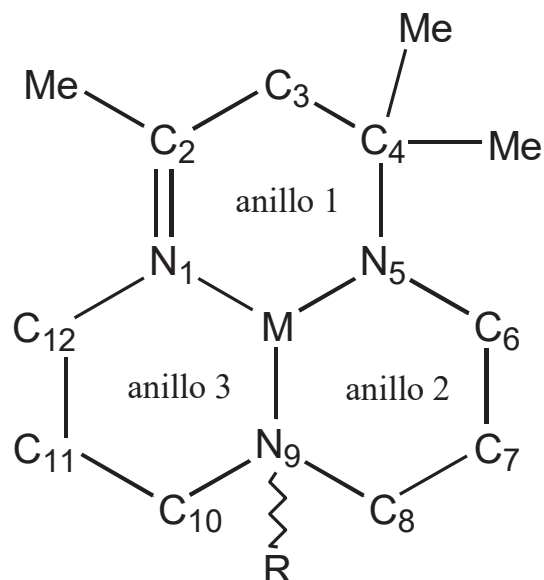
La génesis de ambos Proyectos se inicia con la publicación por miembros del Área de Química Inorgánica de la UPCT de un artículo titulado *Coordination to metal center: A tool to fix high energy conformations in organic molecules. Application to 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene and related macrocycles*, [Pérez *et al.*, 2011], basado, a su vez en estudios realizados en cooperación con la profesora M<sup>a</sup> Dolores Santana, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia, Gotzone Barandika de la Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz y A. Calderón-Casado, de la Facultad de Ciencia y Tecnología en Bilbao.

Los antecedentes en la investigación quedan reflejados en la introducción del citado artículo, que resumimos a continuación, y en el libro titulado *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* [Lindoy, 1989].

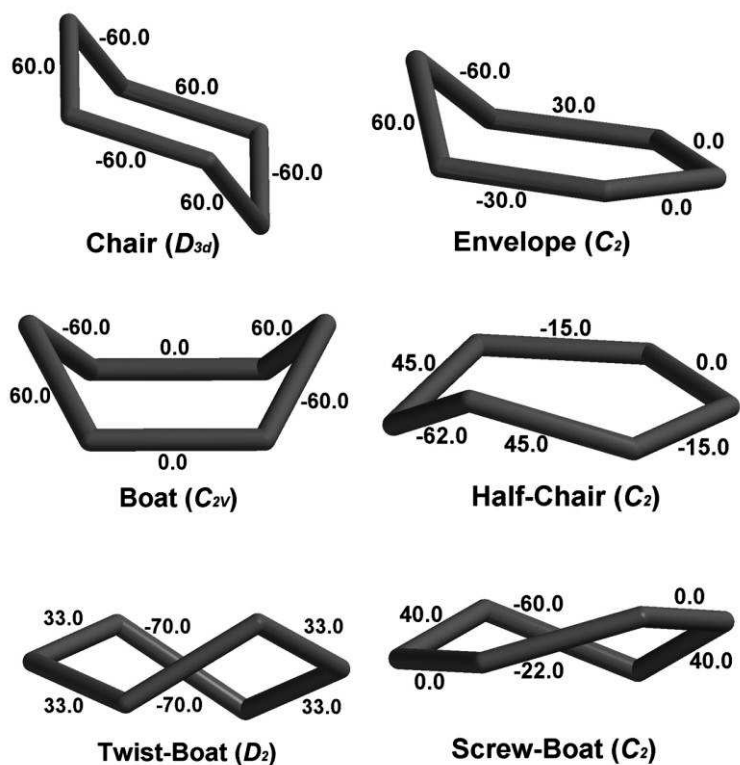
## I.2.- ARTÍCULO

En el artículo se refleja el notable interés que tiene el estudio de propiedades de complejos de coordinación de metales de transición desde diferentes puntos de vista: análisis estructural a partir de bases de datos, síntesis, diseño de catalizadores o predicción de la estructura cristalina, etc. También se han estudiado las modificaciones estructurales en 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno y macrociclos relacionados inducidos por el proceso de coordinación a iones metálicos. De esta manera, se han establecido relaciones espectroscópicas y magneto-estructurales basadas en aspectos de química de coordinación y se han ampliado al estudio de las preferencias conformacionales de los mencionados ligandos dentro de los complejos de metales de transición.

Para ello, se ha estudiado la conformación de los componentes macrocíclicos en los complejos coordinados usando la conformación de tres anillos de seis-miembros, definidos en la figura:

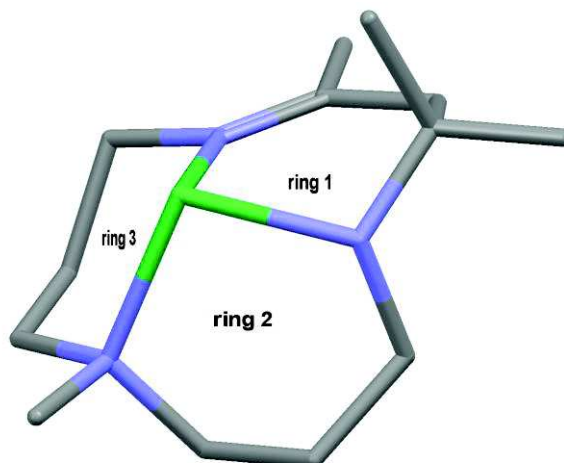


Mediante el Método de Clasificación se ha establecido la conformación más probable para cada uno de los fragmentos, sobre la base de las seis conformaciones tipo del ciclohexano.





Los resultados obtenidos muestran que la mayoría de fragmentos (el 85 % de los casos) de ligandos orgánicos adoptan una conformación similar a la de la figura adjunta:



En el artículo también se aborda la quiralidad en las conformaciones.

La principal conclusión del artículo es que la configuración no es suficiente para caracterizar la forma de la molécula orgánica pero es necesaria para definir la conformación.

Las referencias citadas anteriormente son:

Pérez, J., Carrascosa, R., García, L., Barandika, G., Calderón-Casado, A., Pérez, E., Serrano, J.L., and Santana, M.D., *Dalton Trans.*, **40**, (2011), 9504-9511.

Lindoy, L.F. Cambridge University Press, (1989).

### **I.3.- EL LIBRO THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXES**

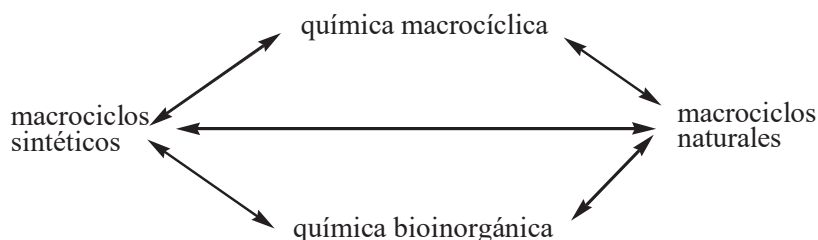
El libro *The Chemistry of Macrocyclic ligand complexes* citado anteriormente pone en valor que el conocimiento de la química de ligandos macrocíclicos de iones metálicos tiene importantes implicaciones en las áreas de química y bioquímica.

El autor recuerda que los ligandos macrocíclicos son ligandos polidentados que tienen sus átomos dadores incorporados o unidos al esqueleto cíclico y que, generalmente, se definen como ligandos que contienen al menos tres átomos dadores y el anillo macrocíclico consta de un mínimo de nueve átomos.

Como aspectos más importantes se señalan:

- el estudio de un gran número de macrociclos tanto sintéticos como naturales.
- la importancia de investigar las inusuales propiedades frecuentemente asociadas con los complejos de ligandos cíclicos, recibiendo una especial atención las referidas a aspectos espectrales, electroquímicos, estructurales, cinéticos y termodinámicos.
- constatar el hecho de que los complejos de ligandos macrocíclicos están involucrados en un gran número de sistemas biológicos fundamentales. La posibilidad de usar macrociclos sintéticos como modelos para sistemas biológicos ha supuesto un considerable impulso para estas investigaciones.

En el libro se recoge la *historia* de los ligandos cíclicos sintéticos, comenzando con las ftalocianinas altamente conjugadas anteriores a 1960. Desde esta fecha se ha preparado un gran número de otros macrociclos sintéticos lo que ha dado como resultado un gran incremento de interés en todos los aspectos de la química de los sistemas macrocíclicos. También ha habido un interés creciente en el papel de los iones metálicos en sistemas biológicos y muchos de tales estudios “bioinorgánicos” han involucrado a complejos de macrociclos naturales y sintéticos. Así, ha habido un elemento de “simbiosis” entre estas dos áreas en desarrollo:



Seguidamente, el libro aborda las consideraciones estéricas y electrónicas, el estudio de la *cavidad*, los factores que influyen en el *hueco* macrocíclico, los anillos macrocíclicos y anillos quelato (su insaturación y consecuencias de la misma), para acabar con el estudio de algunos sistemas macrocíclicos representativos, entre los que destacamos, por motivos obvios, los sistemas de anillos que incorporan dadores de N, S, P o As.

### I.3.1.- REFERENCIAS

Abid, K.K., Fendon, D.E., Casellato, U. & Vigato, P.A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1984), 351-354.

Alcock, N.W., Herron, N. & Moore, P. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1978), 1282-1288.

Barefield, E.K. & Wagner, F. *Inorganic Chemistry*, **12**, (1973), 2435-2439.

Bishop, M.M., Lewis, J., O'Donoghue, T.D., Raithby, P. R. & Ramsden, J.N. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1980), 1390-1396.

Black, D.St.C. & Mclean, I.A. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1968), 1004.

Bosnich, B., Poon, C.K. & Tobe, M.L. *Inorganic Chemistry*, **4**, (1965), 1102-1108.

Busch, D.H. *Accounts of Chemical Research*, **11**, (1978), 392-400.

Constable, E.C., Khan, F.K., Lewis, J., Liptrot, M.C. & Raithby, P.R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1985), 333-335.

D'Aniello, M.J., Mocella, M.T., Wagner, F., Barefield, E.K. & Paul, C. *Journal of the American Chemical Society*, **97**, (1975), 192-194.

Drew, M.G.B., Cabral, J.D.O., Cabral, M.F., Esho, F.S. & Nelson, S.M. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1979), 1033-1035.

Goedken, V. L., Pluth, J.J., Peng, S. M & Bursten, B. *Journal of the American Chemical Society*, **98**, (1976), 8014-8021.

Hao, M.H., Hag, O. & Muegge, I. *J. of Chemical Information and Modeling*, **74(6)**, (2007), 2242-2252.

Henrick, K., Tasker, P.A. & Lindoy, L.F. *Progress in Inorganic Chemistry*, **33**, (1985), 1-58.

Herron, N. & Moore, P. *Inorganica Chimica Acta*, **36**, (1979), 89-96.

Hoard, J.L. *In Porphyrins & Metalloporphyrins*, chapter 8, ed. K.M. Smith. Elsevier, Amsterdam, (1975).

Horner, L., Walach, P. & Kunz, H. *Phosphorus and Sulfur*, **5**, (1978), 171-184.

Imajo, S., Nakanishi, K., Roberts, M. & Lippard, S.J. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, (1983), 2071-2073.

Kauffmann, T. & Ennen, J. *Tetrahedron Letters*, (1981), 5035-5038.

Kessler, M., Pérez, J., Bueso, M.C., García, L., Pérez, E., Serrano, J.L. & Carrascosa, R. *Acta Cryst.*, **B63**, (2007), 869-878.

Klaehn, D.-D., Paulus, H., Grewe, R. & Elias, H. *Inorganic Chemistry*, **23**, (1984), 483-490.

Koyama, H. & Yoshino, T. *Bulletin of the Chemical Society, Japan*, **45**, (1972), 481-484.

Lai, T.F. & Poon, C.K. *Inorganic Chemistry*, **15**, (1976), 1562-1566.

Lindoy, L.F. & Busch, D.H. *Journal of the American Chemical Society*, **91**, (1969), 4690-4693.

Martin, J.W.L., Johnston, J.H. & Curtis, N.F. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1978), 68-76.

Mason, R. *Nature*, **217**, (1968), 543-545.

Mealli, C., Sabat, M., Zanobini, F., Ciampolini, M. & Nardi, N. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1985), 479-485.

Micheloni, M., Paoletti, P., Burki, S. & Kaden, T.A. *Helvetica Chimica Acta*, **65**, (1982), 587-594 and references therein.

Newkome, G.R. & Lee, H.W. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, (1983), 5956-5957.

Ogawa, S. & Shiraishi, S. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*, (1980), 2527-2530.

Orpen, A.G. *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 398-406.

Pérez, J., Pérez, E., Carrascosa, R., Espinosa, A., García, L. & Serrano, J.L. *J. of Molecular Structure*, **968**, (2010), 52-58.

Pérez, J., García, L., Carrascosa, R., Pérez, E. & Serrano, J.L. *Polyhedron*, **27**, (2008), 2487-2493.

Perola, E., Charifson, P.S. *J. of Medicinal Chemistry*, **47(10)**, (2004), 2499-2510.

Pett, V.B., Diaddario, L.L., Dockal, E.R., Coerfield, P.W., Ceccarelli, C., Glick, M.D., Ochrymowycz, L.A. & Rorabacher, D.B. *Inorganic Chemistry*, **22**, (1983), 3661-3670.

Richman, J.E., Atkins, T.J. *Journal of The American Chemical Society*, **96**, (1974), 2268-2270.

Robertson, G. & Whimp, P. Personal communication, (1988).

Truex, T.J. & Holm, R.H. *Journal of the American Chemical Society*, **94**, (1972), 4529-4538.

Vallee, B.L. & Williams, R.J.P. *Proceedings of The National Academy of Science (USA)*, **59**, (1968), 498-505.

Wagner, F. & Barefield, E.K. *Inorganic Chemistry*, **15**, (1976), 408-417.

Wang, J., Lin, Z.J., Ou, Y.C., Shen, Y., Herchel, R. & Tong, M.L. *Chem. Eur. J.*, **14**, (2008), 7218-7235.

Zuckman, S.A., Freeman, G.M., Troutner, D.E., Volkert, W.A., Holmes, R.A., Van Derveer, D.G. & Barefield, E.K. *Inorganic Chemistry*, **20**, (1981), 2386-2389.

#### I.4.- **OBJETIVOS**

Los objetivos a alcanzar en el presente Proyecto son:

1. Revisar y resumir la bibliografía existente acerca de la química de complejos de ligandos macrocíclicos.
2. Seleccionar un macrociclo adecuado al objeto de nuestro estudio.
3. Buscar los macrociclos en la base de datos Cambridge Structural Database (CSD).
4. Estudiar las preferencias conformacionales en los anillos de los macrociclos seleccionados mediante métodos probabilísticos (Método de Clasificación y modelos basados en *clusters*) a partir de los ángulos de torsión extraídos de la CSD.
5. En los macrociclos objeto de estudio, establecer las conformaciones más frecuentes sobre la base de las diferentes conformaciones del ciclopentano y ciclohexano.
6. Utilizar los programas *ConQuest* y *Mercury* para clasificar por funciones químicas los diversos compuestos seleccionados y obtener parámetros estructurales.

# CAPÍTULO II





## II.1.- MEDIOS A UTILIZAR

### II.1.1.- BASE DE DATOS CSD

Cambridge Structural Database, CSD, es una base de datos que contiene información cristalográfica de compuestos orgánicos y organometálicos. La mantiene y distribuye Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, en el Reino Unido.

Para hacernos una idea de la enorme cantidad de datos que contiene basta con señalar que la versión 5.26 de noviembre de 2004 tenía 272066 compuestos. La siguiente actualización, de febrero de 2005, añadía 9.870 compuestos más.

Nuestra búsqueda la llevaremos a cabo con la versión 5.32, de noviembre de 2010 más cuatro actualizaciones, la última de noviembre de 2011, que contiene 585235 compuestos.

La información se organiza en tres categorías:

1. Información unidimensional: textos y artículos
2. Información bidimensional: diagramas químicos estructurales, propiedades atómicas y propiedades de enlace
3. Información tridimensional: descripción de la estructura cristalina.

Los principales programas que permiten analizar esa información son:

- *CONQUEST 1.13*: se pueden realizar búsquedas empleando como condiciones datos de composición química, bibliográficos, estructurales, etc.
- *VISTA*: analiza los resultados de las búsquedas efectuadas y los presenta en forma de tabla
- *MERCURY 3.3*: visualiza las estructuras en 3D.

La CSD tiene unos registros o entradas mediante los que relaciona, en cada uno de ellos, una publicación individual con una estructura cristalina específica de la base de datos.

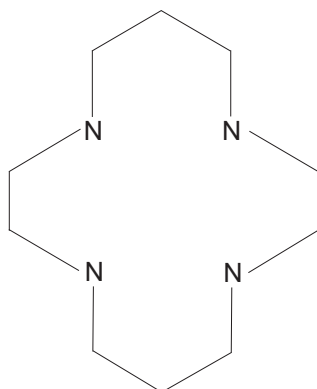
A cada entrada se le asigna un código o clave propio, *refcode*, compuesto de dos partes:

- la primera, de seis letras, que identifica a los componentes químicos, y
- la segunda, formada por dos dígitos adicionales, en la que el primero hace referencia a la publicación inicial (0) o a publicaciones posteriores del mismo estudio (1, 2,...),

mientras que el segundo dígito alude a experimentos posteriores sobre el mismo compuesto pero preparado a diferente temperatura o con otros disolventes, estudiado con radiaciones diferentes, etc.

#### II.1.1.1.- Programa *ConQuest*

Seguidamente vamos a describir brevemente el empleo del programa *ConQuest 1.13* para formular un algoritmo de búsqueda que nos permita hallar los compuestos objeto de nuestro estudio:



**Figura 1**

Como el primer objetivo del trabajo es la búsqueda de todas las posibles conformaciones que cumplan la condición del esquema anterior, no habrá restricción alguna.

Para no extendernos demasiado en el uso del programa anterior, resumimos los diferentes pasos que hay que dar para construir el esquema que permitirá realizar la búsqueda que deseamos:

- 1º) Selección del metal, cualesquiera, en nuestro caso.
- 2º) Introducción de los restantes elementos: C y N, etc.
- 3º) Unión entre ellos hasta formar el esquema. En la pantalla del ordenador (Figura 2) aparecerá así:

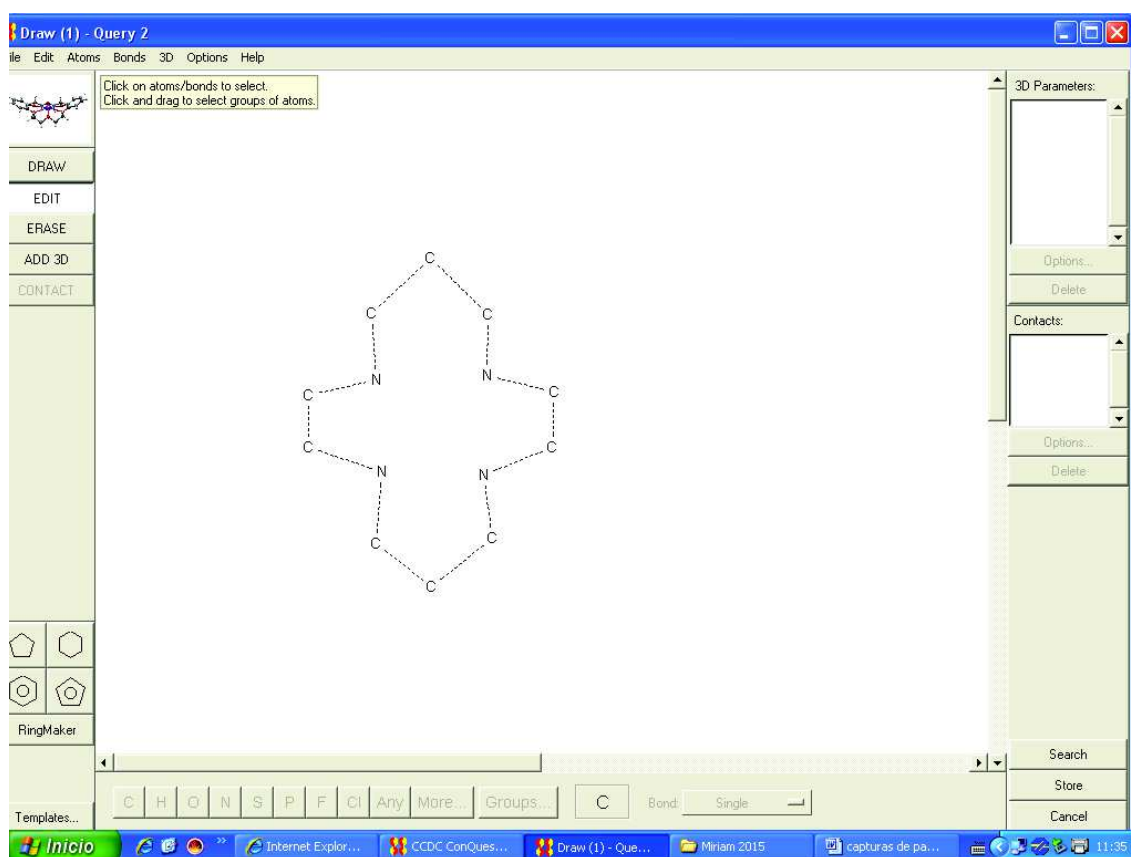


Figura 2

- 4º) Almacenamiento de la estructura definida como condición de búsqueda por defecto.
- 5º) Búsqueda mediante la opción *search*. Aparecerá en pantalla un cuadro como el de la Figura 3.

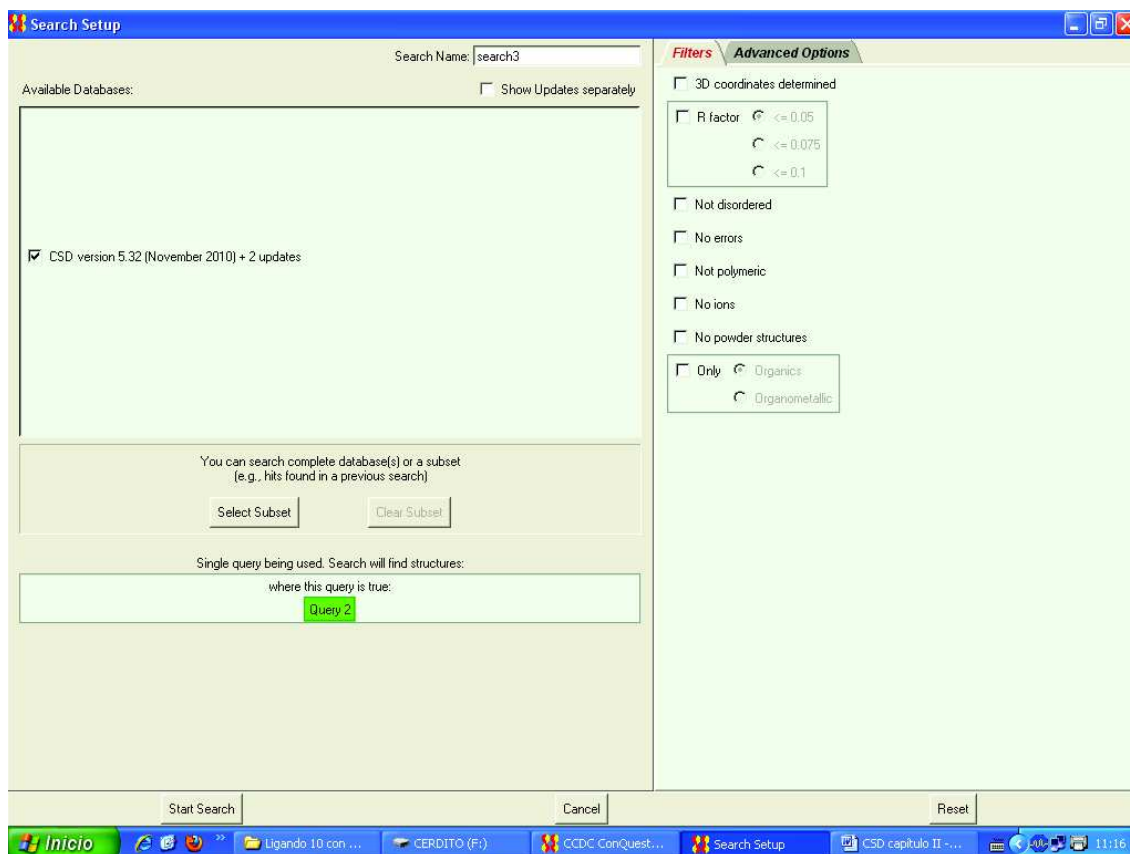


Figura 3

Aquí tenemos la posibilidad de imponer restricciones de búsqueda basadas en las condiciones de calidad con que se ha determinado la estructura pudiendo restringirla a compuestos con la estructura 3D determinada o no, a valores del factor  $R$  cualesquiera o inferiores a 0.1, 0.075 ó 0.05, eliminar o no las estructuras iónicas, etc.

Como ya señalamos anteriormente, no vamos a imponer restricciones.

6º) Obtención de resultados. Se ofrecen de la forma que se observa en la Figura 4:

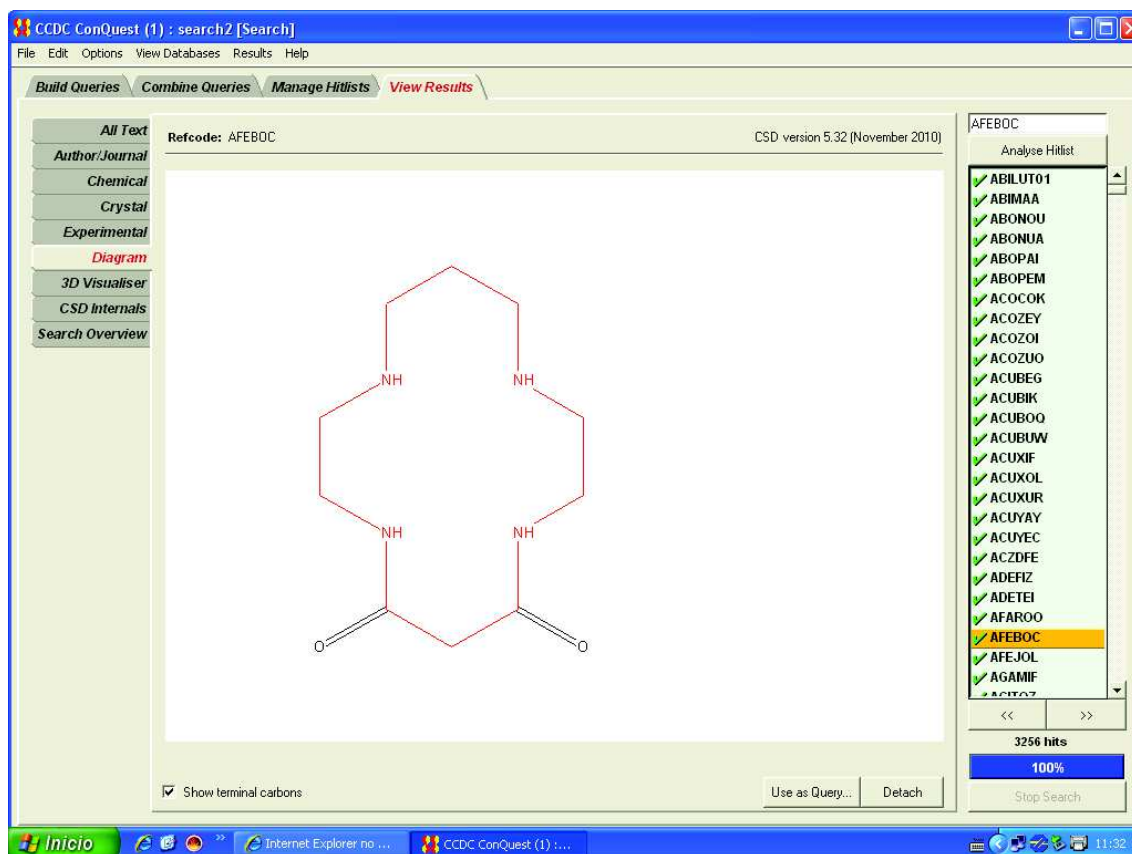


Figura 4

En el lado derecho de la pantalla aparecen los datos (*refcode*) como una vista secuencial ordenada alfabéticamente, recogándose a su pie el número total de estructuras seleccionadas.

En la parte central, según cuál sea la pestaña del lado izquierdo que tenemos activada, podemos observar la información correspondiente al compuesto seleccionado en la lista; así podemos acceder a información bibliográfica, química, cristalográfica o experimental, al diagrama bidimensional (como el de la figura), a la estructura tridimensional, a los datos de identificación y clasificación de la CSD o a las condiciones de búsqueda impuestas para seleccionarla.

7º) Finalmente, se archivan los datos mediante un fichero con extensión .cqs.

La utilidad de tener guardada la búsqueda es múltiple ya que además de poder recuperarla en cualquier momento, podemos trabajar con ella sin tener que recurrir a toda la base de datos lo que hará que procesos tales como clasificar por metales los compuestos obtenidos sean más rápidos y sencillos.

### II.1.1.2.- Programa Mercury

Este programa de ordenador es una de las herramientas más utilizadas en el presente Proyecto ya que permite visualizar estructuras cristalinas en tres dimensiones.

A continuación se muestra la pantalla principal del programa en la Figura 5:

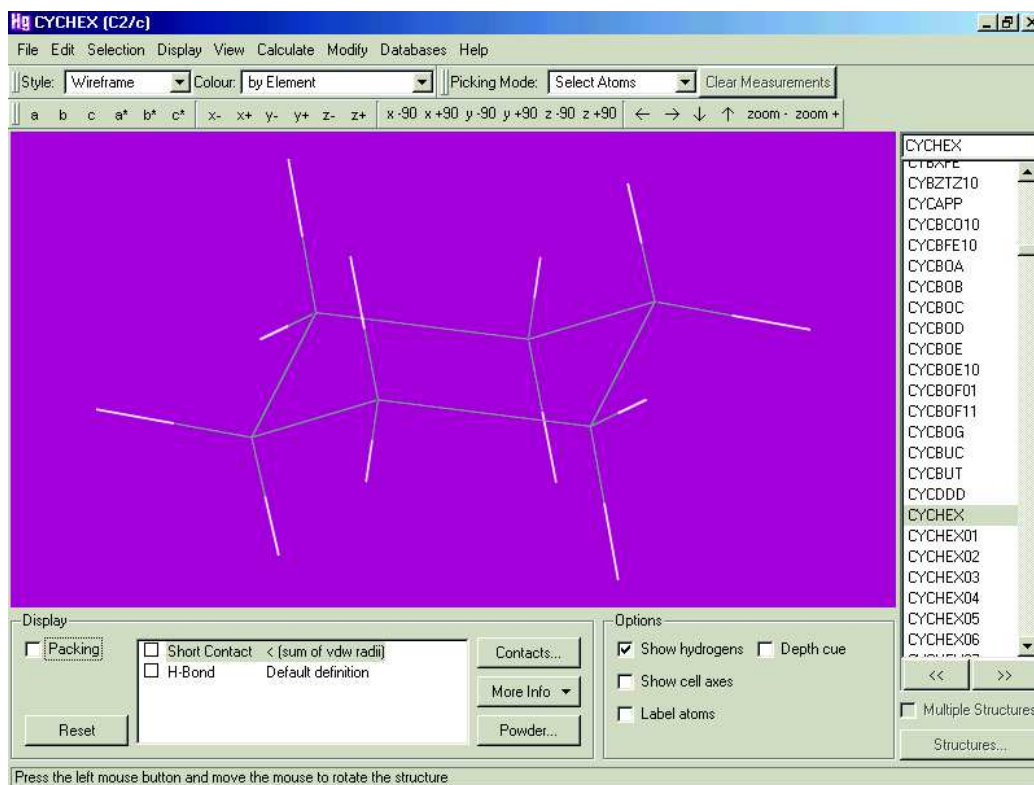


Figura 5

Entre las “operaciones” que ofrece destacan las siguientes (Figuras de la 6 a la 9):

- Visualizar estructuras cristalinas cuyos datos están guardados en diferentes formatos (*cif*, *pdb*, *mol*, etc.).
- Rotar y trasladar en la pantalla del ordenador estructuras cristalinas en 3D y visualizar sus ejes de celda y planos de Miller.

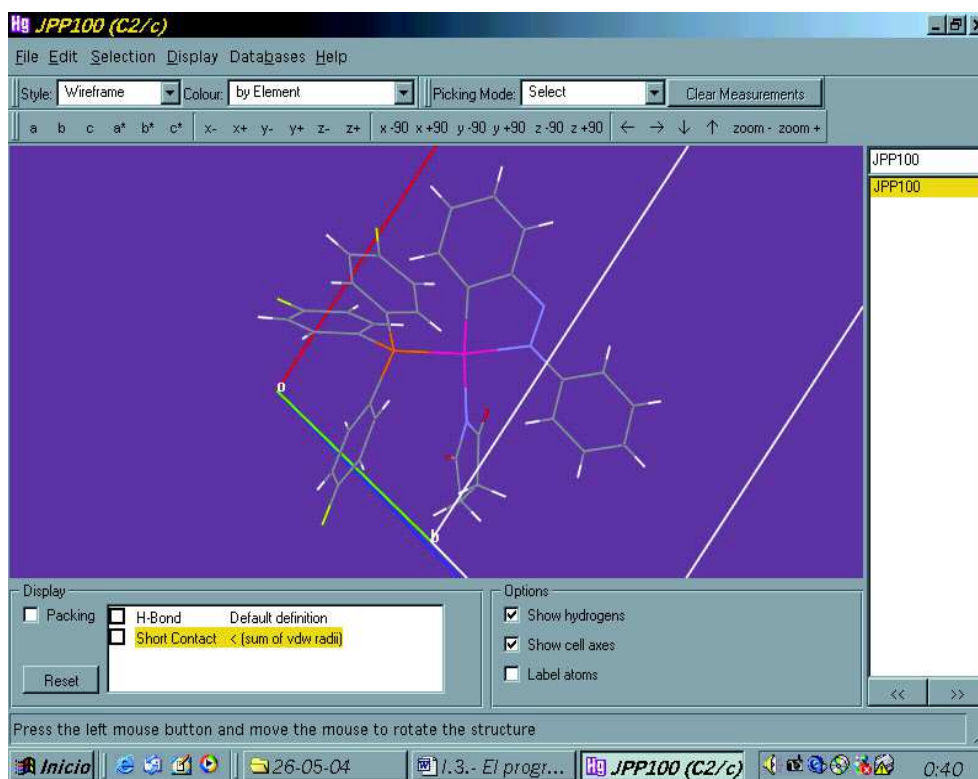


Figura 6

- Modificar la presentación de las estructuras variando el color y estilo de sus átomos y enlaces así como el color de fondo de la pantalla. Asimismo, tiene la capacidad de ocultar los átomos que se desee, de volver a visualizarlos y de etiquetarlos.

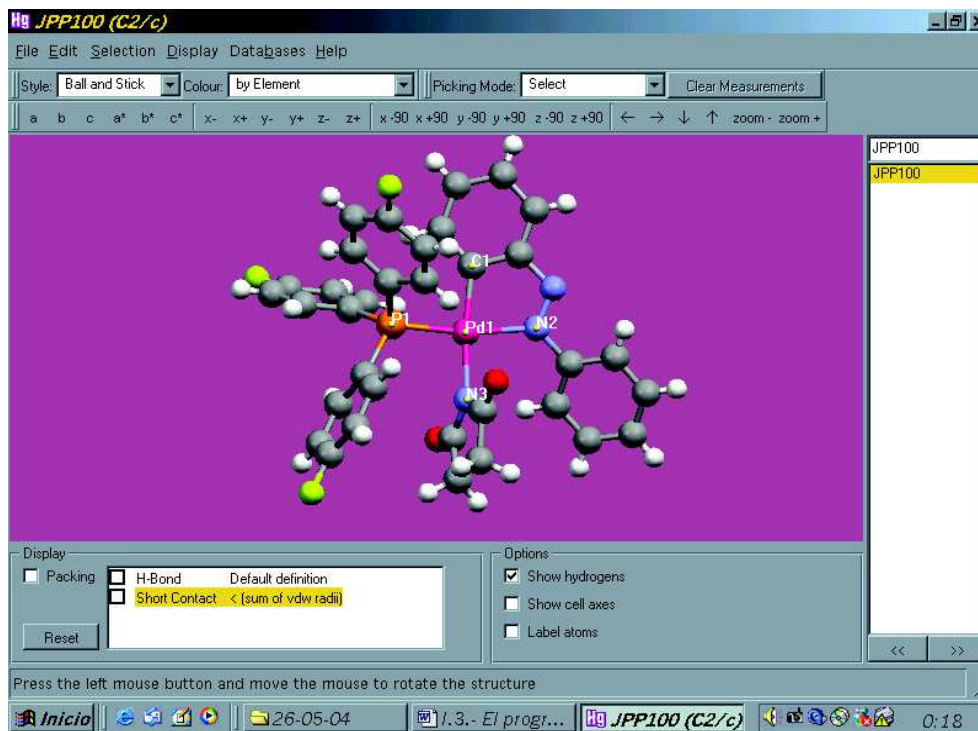


Figura 7

- Medir distancias, ángulos y ángulos de torsión los átomos seleccionados.

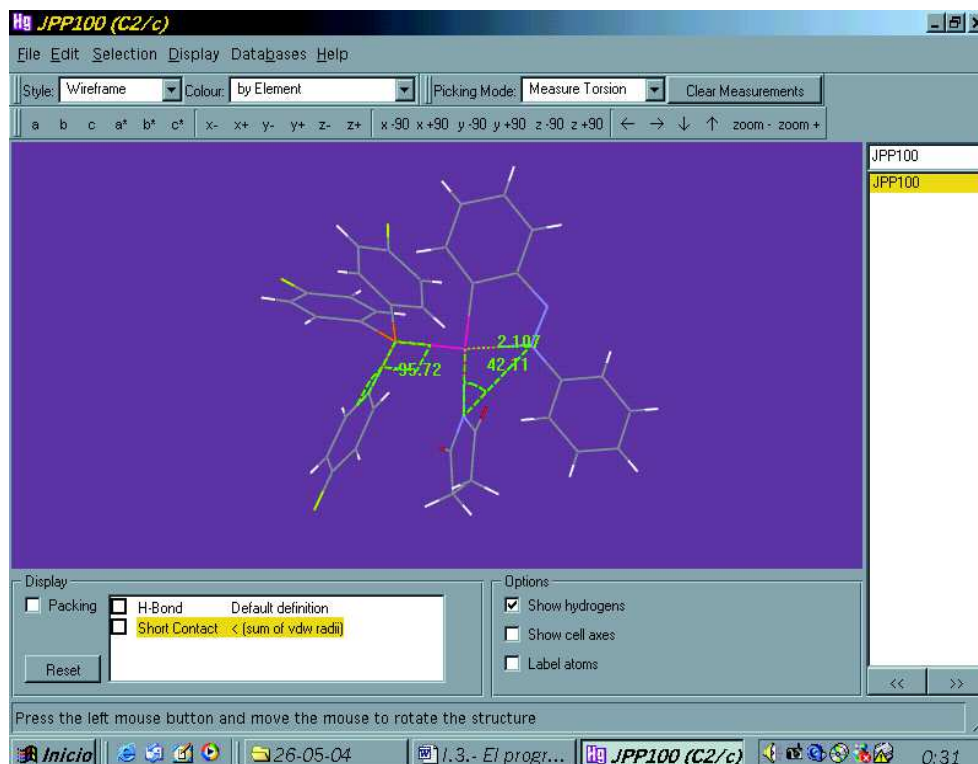


Figura 8



- Guardar las modificaciones realizadas, pudiendo utilizar las imágenes obtenidas en otras aplicaciones.
- Localizar y visualizar, si los hay, enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.
- Variar discrecionalmente el tamaño de la estructura respecto al de la pantalla con la finalidad de hacer crecer y visualizar la red cristalina en la dirección deseada.

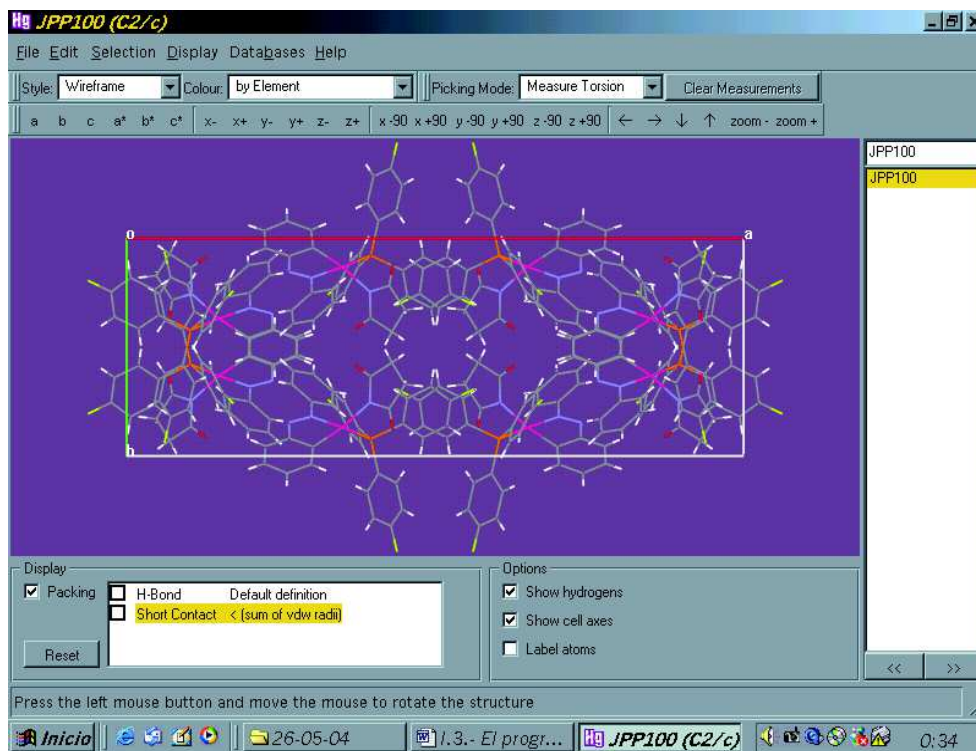


Figura 9

- Trazar planos entre los átomos señalados. Estos planos se pueden visualizar mejor coloreándolos mediante la extensa gama que ofrece la paleta de colores.

El programa no permite medir con facilidad distancias y ángulos entre planos lo que supone un gran inconveniente a la hora de estudiar el empaquetamiento. En 2002, Bruno *et al.* publicaron un trabajo sobre “nuevo *software* para búsquedas en la Cambridge Structural Database y visualización de estructuras cristalinas” en el que se pone de manifiesto el futuro inmediato de los programas *ConQuest* y *Mercury* y en él no se prevé una mejora importante que facilite la realización de estas medidas.

## II.1.2.- PROGRAMAS ESPECÍFICOS

### II.1.2.1.- Métodos Bayesianos para la clasificación conformacional de anillos de seis miembros

El Área de Química Inorgánica de la UPCT presentó en 2005 dos métodos para la clasificación de anillos de seis miembros basados en un análisis bayesiano [Pérez *et al.*]. Ambos utilizan el mismo modelo probabilístico para la medida de los ángulos de torsión, pero mientras que el primer método usa las formas canónicas del ciclohexano, y dada una secuencia empírica de seis ángulos de torsión, calcula la probabilidad que corresponde a la estructura escogida para cada una de las seis conformaciones canónicas, el segundo método no asume un conocimiento previo de las conformaciones existentes y calcula una clasificación de *clusters* a partir de un conjunto de datos permitiendo detectar nuevas conformaciones.

#### Introducción:

El análisis conformacional de complejos orgánicos [Allen, 2002] y metálicos [Zimmer, 2001] es un campo de búsqueda muy activo, siendo la CSD una poderosa herramienta en esta clase de estudios [Allen, 2004 y Orpen, 1993]. A pesar de la gran cantidad de datos estructurales disponibles existe un completo desconocimiento de los factores que determinan la estructura molecular de un compuesto particular. En química organometálica y de la coordinación el modo por el que un ligando controla las propiedades del complejo depende de una combinación de factores estéricos, electrónicos y conformacionales. El conocimiento detallado de estos efectos permitirá un diseño de complejos con propiedades específicas y predecibles [Meyer, 1989].

En 2001, Zimmer revisó los diferentes métodos estadísticos para el análisis conformacional, siendo el análisis de *clusters* y el de componentes principales ejemplos de tales métodos. En contraste a todos ellos, en los métodos desarrollados por el Departamento de Matemática Aplicada y Estadística de la UPCT, un paso esencial es la utilización de un modelo probabilístico para las secuencias de ángulos de torsión observadas. Se basa fundamentalmente en asumir que dichas secuencias de ángulos de torsión se generan a partir de un número  $k$  de conformaciones “preferidas”. Se pueden elegir dos niveles de generalidad: uno en el que se asume que, *a priori*, las conformaciones “preferidas” las aporta el usuario (por ejemplo, las seis conformaciones

canónicas del ciclohexano, como las descritas por Hendrickson, ya citadas), u otro en el que no hay datos previos acerca de las conformaciones “preferidas”. Asociados a estos dos niveles de generalidad, se propusieron los dos métodos siguientes:

Primer nivel de generalidad: las conformaciones “preferidas” las aporta el usuario: se realiza una clasificación individual de las estructuras observadas. Basándose en los seis valores de los ángulos de torsión de una estructura, es posible, por medio de la regla de Bayes, computar la probabilidad que tiene la estructura de cada una de las conformaciones “preferidas”. Estas probabilidades dan más información que una sola clasificación: su relativo orden de magnitud indica, en particular, la fuerza de la evidencia en los datos a favor de una conformación dada. Asimismo, se pueden detectar similitudes entre conformaciones. A este método se le denominó “Método de Clasificación”.

Segundo nivel de generalidad: se asume que no hay conocimiento previo de las conformaciones “preferidas”: se determinan la inferencia Bayesiana acerca del número de conformaciones, las conformaciones mismas, su frecuencia de existencia así como las desviaciones estándar asociadas a cada conformación. Como resultado se puede obtener una posterior distribución de cada uno de los parámetros de interés. También se pueden clasificar las estructuras en cada una de las conformaciones obtenidas. A este método se le denominó “Método de Análisis *Full Bayesian*”.

Como resumen, remarcar que el Método de Clasificación desarrolla la clasificación individual de estructuras pero requiere *a priori* la especificación de las conformaciones “preferidas”. El “Análisis *Full Bayesian*” se aplica a un conjunto de estructuras pero permite la detección de nuevas conformaciones y no depende de las conformaciones canónicas teóricas.

El modelo:

Los seis ángulos de torsión observados para una estructura dada obtenidos de la CSD se denotan por  $\tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$ . El modelo asumido para el mecanismo de generación de datos resulta de una realización de  $\tau$  que se construye en tres pasos:

(1) Elección al azar de una de las  $k$  conformaciones “preferidas”, según las probabilidades  $p_1, p_2, \dots, p_k$ . Estas probabilidades son parámetros desconocidos que corresponden a la frecuencia natural de ocurrencia de cada conformación “preferida”. Se denota por  $C$  el índice de la conformación elegida (así,  $C$  varía de 1 a  $k$ ).

(2) Hacer que  $\mu(C) = (\mu_{C,1}, \mu_{C,2}, \mu_{C,3}, \mu_{C,4}, \mu_{C,5}, \mu_{C,6})$  sea la secuencia de los ángulos de torsión asociados a la conformación  $C$ . Los valores observados de los ángulos de torsión en  $\tau$  deben corresponder a un punto de partida diferente en la estructura con la secuencia canónica  $\mu(C)$ . Para tener en cuenta este hecho, se eligió al azar un punto de partida  $v$  entre 1 y 6, con probabilidades iguales, y se construyó la secuencia

$$\mu(C,v) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,((v) \bmod 6)+1}, \mu_{C,(v+1) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v+4) \bmod 6+1})$$

donde para cualquier entero  $j$ ,  $j \bmod 6$  denota:  $j$  módulo 6, p.e, el resto de la división entera de  $j$  por 6. Además, la secuencia de los ángulos de torsión se puede leer en el sentido de las agujas del reloj o en el sentido contrario. La versión de  $\mu(C,v)$  en el sentido de las agujas del reloj se obtiene como

$$\mu(C,v) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v+4) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v+3) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v \bmod 6+1)}).$$

Ahora se introduce la variable  $d$  la cual toma los valores 1 ó -1 de acuerdo a si la dirección de la rotación es a favor o en contra de las agujas del reloj. Las dos expresiones anteriores se pueden resumir como

$$\mu(C,v,d) = (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v-1+d \times 1) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v-1+d \times 2) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v-1+d \times 5) \bmod 6+1}).$$

También es necesario considerar las coordenadas de inversión de las secuencias de los ángulos de torsión obtenidas por un cambio de signo. Por tanto, se introduce al azar la variable  $\delta$  que toma el valor 1 o -1 con igual probabilidad y

$$\mu(C,v,d,\delta) = \delta \times (\mu_{C,v}, \mu_{C,(v-1+d \times 1) \bmod 6+1}, \mu_{C,(v-1+d \times 2) \bmod 6+1}, \dots, \mu_{C,(v-1+d \times 5) \bmod 6+1}).$$

Como ejemplo, consideramos la conformación con ángulos de torsión 60.0, -60.0, 60.0, -60.0, 60.0, -60.0. Con índice  $C = 1$  tenemos

$$\mu(1,2,-1,1) = (60.0, -60.0, 60.0, -60.0, 60.0, -60.0).$$

(3) Finalmente, se considera que la secuencia observada se obtiene de  $\mu(C,v,d,\delta)$  después de una perturbación añadida  $\epsilon = (\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6)$  como

$$\tau = \mu(C,v,d,\delta) + \epsilon,$$

donde los componentes de la perturbación  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$  se asume que son variables al azar independientes gaussianas con un valor medio cero y que el parámetro de varianza  $\sigma_c^2$  puede depender de la conformación C.

Como conclusión, de la relación entre  $\tau, \mu(C, v, \delta)$  y  $\varepsilon$ , en el paso 3 deducimos que la densidad  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6) \rightarrow f(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$  de la variable al azar  $\tau$  es fácilmente computable: es una mezcla de leyes multivariantes

$$f(\tau) = \sum_{c=1, \dots, k} p_c f(\tau, c),$$

donde  $f(\tau, c)$  son las mismas mezclas de las leyes multivariante gaussianas

$$f(\tau, c) = \sum_{v=1, \dots, 6} \sum_{d=1, \dots, 1} \sum_{\delta=1, \dots, 1} f_G(\tau, \mu(c, v, d, \delta), \sigma_c^2),$$

$\tau \rightarrow f_G(\tau, \mu(c, v, d, \delta), \sigma_c^2)$  denotan la densidad de la ley gaussiana de seis dimensiones con valor  $\mu(c, v, d, \delta)$  y matriz covarianza diagonal  $\sigma_c^2 \text{Id}$ .

Cuando se analizan los datos de ángulos de torsión hay que tener en cuenta la simetría de la conformación espacial. En particular, para hacer posible el análisis de componentes principales, por ejemplo, a los datos de los ángulos de torsión, éstos se deben expandir por simetría. En estos nuevos métodos se evita la expansión de los datos incorporando las simetrías en el modelo formulado a través del punto de partida, dirección de la rotación y signo de los ángulos de torsión, como se ha descrito anteriormente.

#### El Método de Clasificación:

Como ya hemos citado, el Método de Clasificación asume el primer nivel de generalidad para el modelo: las conformaciones “preferidas” son aportadas por el usuario. En nuestro caso serán las seis conformaciones canónicas del ciclohexano: *chair* ( $D_{3d}$ ), *boat* ( $C_{2v}$ ), *twist-boat* ( $D_2$ ), *envelope* ( $C_s$ ), *half-chair* ( $C_2$ ) y *screw-boat* ( $C_2$ ), cuyos datos de ángulos de torsión se recogen en el capítulo siguiente.

Utilizando la regla de Bayes se puede computar dada una secuencia observada  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$ , la probabilidad que se genera a partir de la conformación C:

$$P(C=c | \tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)) = p_c f(\tau, c) / (\sum_{c'=1, \dots, 6} p_{c'} f(\tau, c')).$$

La computación de estas probabilidades requiere la especificación de una distribución previa para  $(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$  y para  $\sigma_c$ , la desviación estándar de las perturbaciones  $\varepsilon$ . En cuanto a las proporciones, se hace la elección  $p_c = 1/6$ , para  $c = 1, \dots, 6$ , lo cual indica que, *a priori*, no se favorece una conformación canónica particular. Para  $\sigma_c$ , si se elige  $\sigma_c = 6$ , a partir de la conocida propiedad de la ley de Gauss, el 95% de los valores tomados por las perturbaciones permanecerán entre  $-20^\circ$  y  $20^\circ$ , lo cual parece un rango razonable de valores.

Se recomienda repetir el análisis para diferentes valores de  $\sigma_c$  con la finalidad de chequear que los resultados de la clasificación no son demasiado sensibles a los cambios según los valores de  $\sigma_c$ .

A continuación, como ejemplo, aplicamos el Método de Clasificación al compuesto de *refcode* AFEBOC, del cual se obtiene para  $\sigma = 19^\circ$ , *chair*, probabilidad 1.0000 para el primero de los dos anillos de seis miembros. Al aumentar el valor de  $\sigma$  disminuirá la probabilidad de la conformación *chair*, apareciendo nuevas conformaciones con probabilidad no nula.

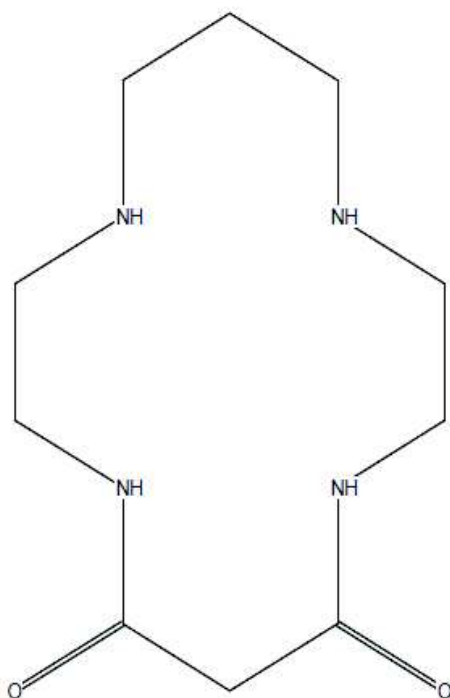
El otro método queda fuera de nuestro alcance ya que su uso requiere un excesivo tiempo de cálculo.

## II.2.- SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

El programa *ConQuest* permite obtener los datos estructurales de cada uno de los compuestos seleccionados, presentándolos de la forma que se recoge en la Figura 10 para el compuesto de *refcode* AFEBOC.

### AFEBOC

<b>Reference:</b>	M.S.Mashuta, K.V.Pimenov, C.A.Grappenhause (2002) <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , 58, o226					
<b>Formula:</b>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>					
<b>Compound Name:</b>	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-5,7-dione					
<b>Synonym:</b>	cis-Dioxocyclam					
<b>Space Group:</b>	Cmca	<b>Cell:</b>	a	15.171(0)	b	9.019(0)
<b>Space Group No.:</b>	64	(Å, °)	α	90.00	β	90.00
					γ	90.00
<b>R-Factor (%):</b>	3.40	<b>Temperature(K):</b>	100	<b>Density(g/cm<sup>3</sup>):</b>	1.288	



**Figura 10.-** Presentación de datos para la estructura de *refcode* AFEBOC.

Los datos estructurales consisten en:

- *Refcode*
- Fórmula empírica
- Nombre del compuesto

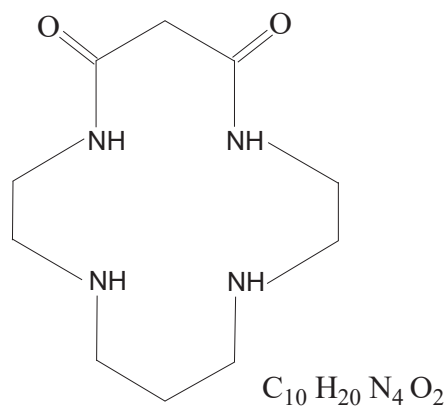
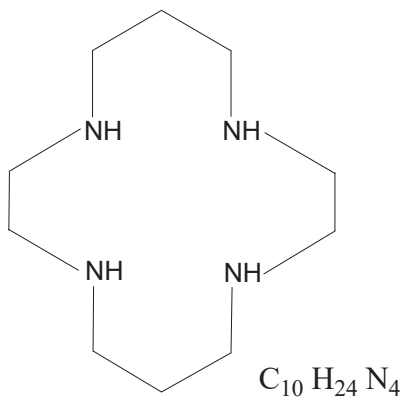
- Sistema cristalino
- Parámetros de celda
- *R*-factor (%)
- Temperatura
- Densidad.

### II.2.1.- ESTUDIO DE LA BÚSQUEDA

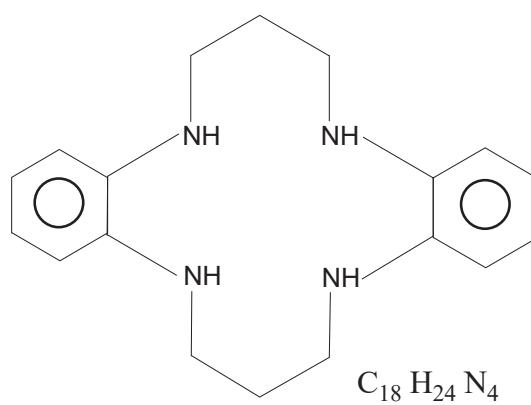
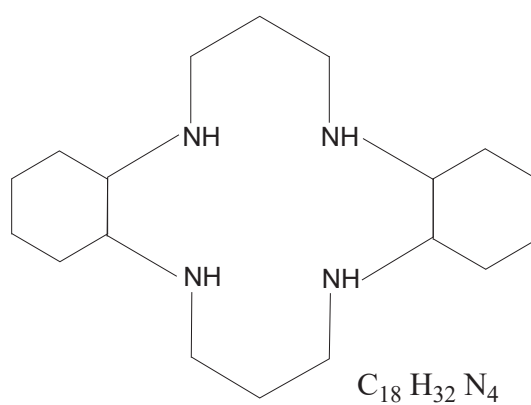
La búsqueda del macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ha dado los siguientes resultados:

- 3601 compuestos
- 759 sin metal
- 954 de níquel
- 34 de paladio
- 17 de platino.

Las estructuras más abundantes de macrociclo sin metal son:







### II.3.- REFERENCIAS

Allen, F.H., & Motherwell, W.D.S., *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 407- 422.

Allen, F.H., & Taylor, R., *Chem. Soc. Rev.*, **33**, (2004), 463- 475.

Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P. Pearson J., & Taylor R. *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 389.

Hendrickson J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 7047.

Meyer, T.J., *Acc. Chem. Res.*, **22**, (1989), 163.

Orpen, A. G., *Chem. Soc. Rev.*, **pp**, (1993), 191-197.

Pérez, J., Nolsoe, K., Kessler, M., García, L., Pérez, E. & Serrano, J.L. *Acta Cryst.*, **B61**, (2005), 585-594.

Zimmer, M., *Coord. Chem. Rev.*, **212**, (2001), 133-163.

# CAPÍTULO III

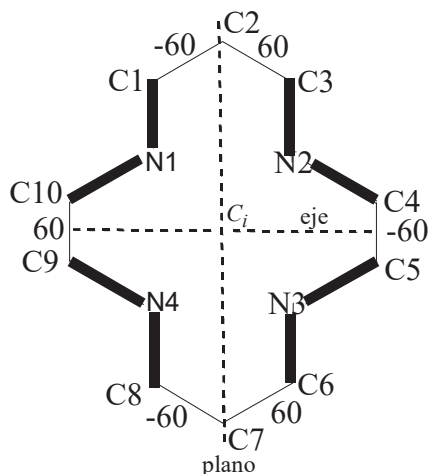


### III.1.- EL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO

#### III.1.1.- CONOCIMIENTOS TEÓRICOS

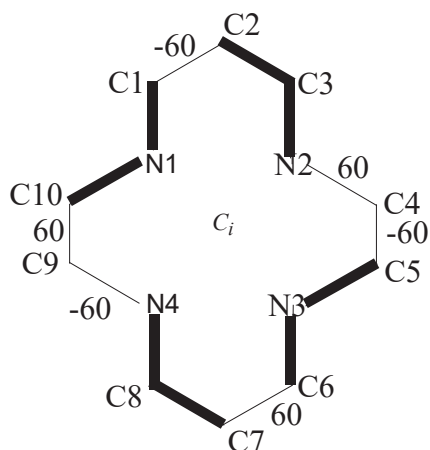
Dada su hipotética flexibilidad, el macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano puede adoptar, en principio, diferentes conformaciones :

- una conformación que presenta los ángulos de torsión de una conformación *chair* del ciclohexano (60, -60, 60, -60, 60, -60), intercalados con los valores propios de la planaridad (0 o 180) alrededor de los 4 átomos de nitrógeno:



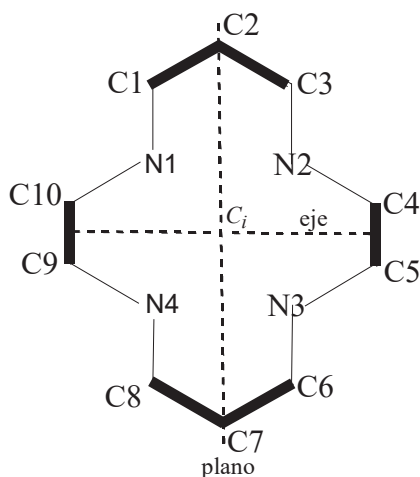
Los elementos de simetría para esta conformación del macrociclo son un centro de inversión, un eje y un plano.

- una conformación, similar a la anterior, pero con la planaridad alternada entre átomos de nitrógeno y átomos de carbono:

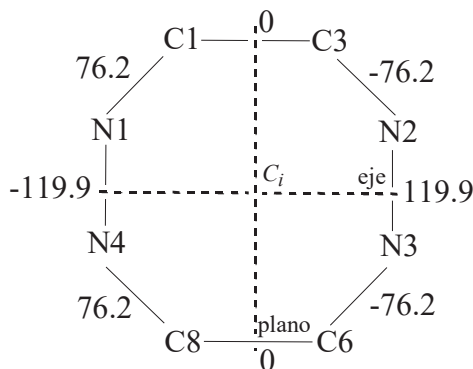


Esta conformación solo presenta un centro de inversión.

- otra conformación, “complementaria” de las anteriores en lo referente a la planaridad, sería la representada en el esquema siguiente:

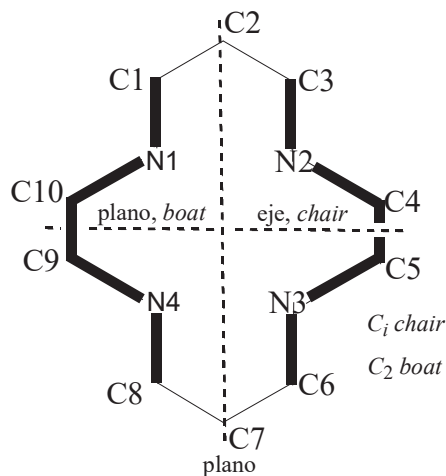


En ella hay un anillo de ocho miembros, formado por enlaces ficticios entre átomos del macrociclo (con ángulos de torsión impropios), correspondiente a una conformación que podría ser la *chair* del ciclooctano (0, -76.2, 119.9, -76.2, 0, 76.2, -119.9, 76.2):



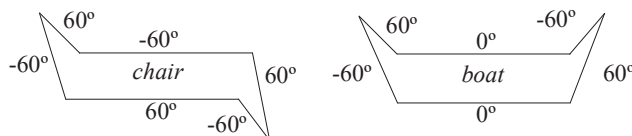
Al igual que la primera presenta un centro de inversión, un eje y un plano.

- una última conformación con la planaridad que se muestra en el esquema:



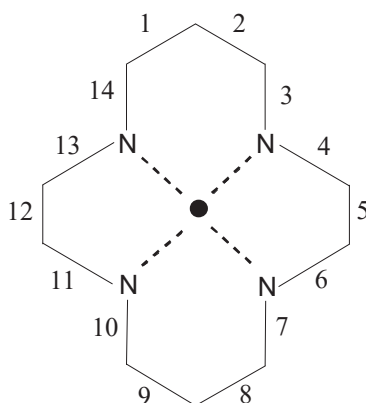
Los átomos de carbono C1, C2, C3 y C6, C7, C8, situados a ambos lados de la planaridad del macrociclo, forman un anillo de 6 miembros con ángulos de torsión impropios, pudiendo dar lugar a la conformación *chair* (60°, -60°, 60°, -60°, 60°, -60°) o a

la *boat* ( $60^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $0^\circ$ ). En ambos casos se trata de una estructura “larga” ya que entre los dos grupos de 3 átomos de carbono el resto de la estructura es plano:



A lo largo del estudio que vamos a realizar, a buen seguro aparecerán otras conformaciones en las que los valores de los ángulos de torsión serán muy diferentes a los de estas conformaciones tan singulares.

Además de la medida de los 14 valores de sus ángulos de torsión, también llevaremos a cabo la medida de los dos anillos de 6 miembros que surgen bien por el cálculo de un centroide que representa a los 4 átomos de nitrógeno o bien por la posición del átomo de metal en el centro del anillo macrocíclico. Para facilitar la lectura de los datos numeraremos los 14 ángulos de torsión según el esquema de la figura:

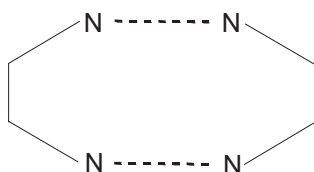


Aquí surge un problema: como el centroide es el lugar geométrico de los cuatro átomos de nitrógeno, su medida puede ser engañosa a la hora de medir la planaridad ya que en el caso de que los átomos no formen un plano su valor puede ser compensado por las posiciones de los átomos que están por encima del plano formado con las de los que están por debajo.

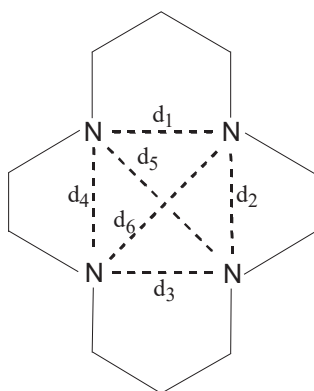
Una forma sencilla de solventar esta situación para calcular la planaridad es medir la distancia de cada átomo respecto al plano formado por los otros tres. Cuando los valores sean bajos estaremos cerca de la planaridad la cual sólo se da cuando todos los valores de esas distancias son cero.

Esta situación no ocurre en el caso del metal cuya posición en el macrociclo complejo viene fijada por las distancias metal-N y son, lógicamente, consecuencia de los enlaces químicos producidos al formarse el complejo. No obstante, el plano determinado por la posición de los cuatro átomos de nitrógeno adolece del mismo problema que se plantea con el centroide por lo que conviene medir también las cuatro distancias metal-plano de 3 nitrógenos (en cada caso queda excluido un átomo de nitrógeno).

También puede ser de utilidad la medida de los ángulos de torsión del anillo de 8 miembros que se forma en torno a los 4 átomos de nitrógeno:



El tamaño del hueco del macrociclo vendrá dado por la medida de las 6 distancias entre los 4 átomos de nitrógeno:



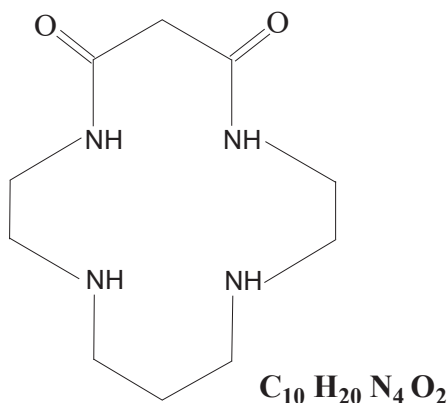
En los macrociclos complejados en los que los cuatro átomos de nitrógeno forman un plano la distancia metal-plano nos dará una información química muy importante. Además, en ese caso, es posible hallar el área del romboide formado que se calcula multiplicando las diagonales.



### III.2.- TUTORIAL

Para establecer un *modus operandi* a la hora de estudiar los numerosos casos que se presentan de nuestro macrociclo vamos a desarrollar lo que denominaremos “tutorial” y que va a consistir en un proceso que, paso a paso, explique cómo abordar la extensa información de que disponemos: distancias entre átomos de nitrógeno, ángulos de torsión de los dos anillos de 6 miembros y de todo el macrociclo (incluso se han medido los valores del hipotético anillo de 8 miembros que implica al hueco del macrociclo), solapamiento entre las distintas estructuras, etc.

Este “tutorial” lo vamos a llevar a cabo utilizando un caso en el que hay pocos datos tanto del macrociclo en sí (sin metal) como del macrociclo coordinado a níquel, paladio y platino: los 5,7-diona. En la siguiente figura se recoge su esquema básico:



Los *refcode* de todos los compuestos encontrados en la correspondiente búsqueda se recogen en la tabla siguiente:

sin metal	níquel	paladio	platino
AFEBOC	LALJOX	QILLOM	GEWGUEU
KOKZAL	LIMXOU	QILLUS	
VUJBOR	QAGWAW	VAKCER	
WOSBIP	QULNAM		
	QULNER		
	VIXLIX		
	ZUDJUD		

Los 4 macrociclos sin metal responden a las siguientes fórmulas:

AFEBOC: .....-5,7-diona,  $C_{10}H_{20}N_4O_2$

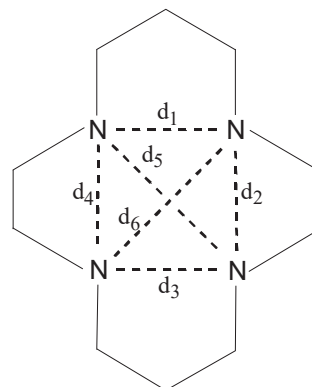
KOKZAL: 6,6-dietil-3,3,9,9,12,12,14,14-octametil-...-2,5,7,10,13-pentaona,  $C_{22}H_{38}N_4O_5$

VUJBOR: 1,11-dihidro-...-5,7-diona,  $C_{10}H_{22}N_4O_2^{2+}$

WOSBIP: .....5-7-diona,  $C_{10}H_{21}N_4O_2^+$

La primera medida es la distancia entre los átomos de N del macrociclo:

AFEBOC	KOKZAL	VUJBOR	WOSBIP	
3.592	4.305	3.941	3.736	$d_1$
2.928	2.783	3.162	2.922	$d_2$
2.967	3.055	4.951	2.870	$d_3$
2.928	2.773	3.049	2.995	$d_4$
4.385	4.435	5.218	4.327	$d_5$
4.385	4.470	5.368	4.485	$d_6$



Los valores son similares para AFEBOC y WOSBIP. En la primera de estas estructuras los 4 átomos de nitrógeno están en un mismo plano y la segunda es casi plana. Como dijimos anteriormente, al tratarse de un romboide, se puede calcular el área generada por los cuatro átomos: el producto de las diagonales ( $d_5$  y  $d_6$  en nuestro caso).

AFEBOC:  $4.385 \times 4.385 = 19.228 \text{ \AA}^2$

WOSBIP:  $4.327 \times 4.485 = 19.407 \text{ \AA}^2$

En las otras dos estructuras, KOKZAL y VUJBOR, pese a que la distancia centroide-plano es cero, no hay planaridad entre los 4 átomos de nitrógeno. Esto se justifica fácilmente al medir las cuatro distancias centroide-plano de 3 átomos y observar que se compensan.

Las distancias entre el plano formado por 3 de ellos y el cuarto fuera del plano son:

KOKZAL:

- átomo N1 fuera del plano, distancia 1.165 Å
- átomo N2 fuera del plano, distancia 1.601 Å
- átomo N3 fuera del plano, distancia 1.603 Å
- átomo N4 fuera del plano, distancia 1.164 Å.

VUJBOR:

- átomo N1 fuera del plano, distancia 1.560 Å
- átomo N2 fuera del plano, distancia 1.260 Å

- átomo N3 fuera del plano, distancia 1.316 Å
- átomo N4 fuera del plano, distancia 1.637 Å.

Los anillos de 6 miembros arrojan el siguiente resultado:

AFEBOC		KOKZAL		VUJBOR		WOSBIP	
67.30	-54.91	97.96	54.82	-85.56	4.49	-60.30	50.70
-99.68	68.91	-101.36	-28.20	120.81	-177.52	110.51	-65.56
99.68	-68.91	-104.50	-33.31	-100.86	175.38	-97.94	65.93
-67.30	54.91	100.43	56.21	71.67	-3.49	69.68	-48.64
40.31	-36.12	-36.61	-27.25	-58.33	-0.03	-51.02	26.35
-40.31	36.12	-39.45	-28.26	61.51	-1.02	53.37	-28.90
<i>chair</i> 19°	<i>chair</i> 15°	<i>twist boat</i> muy deformada	<i>twist</i> <i>boat</i> 9°	<i>chair</i> 32°	<i>envelope</i> muy deformada	<i>chair</i> 28°	<i>chair</i> 20°

Los valores son similares para AFEBOC y WOSBIP.

Los valores de los 14 ángulos de torsión de cada macrociclo son:

	AFEBOC	KOKZAL	VUJBOR	WOSBIP
$\tau_1$	<b>172.00</b>	<b>170.04</b>	<b>179.07</b>	<b>-175.55</b>
$\tau_2$	-99.68	-101.36	120.81	110.51
$\tau_3$	99.68	-104.50	-100.86	-97.94
$\tau_4$	<b>-172.00</b>	<b>169.66</b>	<b>-178.14</b>	<b>168.37</b>
$\tau_5$	143.48	-56.50	-79.96	126.20
$\tau_6$	-63.27	<b>-28.79</b>	-65.30	59.90
$\tau_7$	<b>177.19</b>	<b>-162.59</b>	128.18	<b>168.81</b>
$\tau_8$	<b>179.40</b>	-76.57	-67.66	<b>-175.10</b>
$\tau_9$	68.91	<b>-28.20</b>	<b>-177.52</b>	-65.56
$\tau_{10}$	-68.91	<b>-33.31</b>	<b>175.38</b>	65.93
$\tau_{11}$	<b>-179.40</b>	-74.15	-72.53	<b>-169.45</b>
$\tau_{12}$	<b>-177.19</b>	<b>-163.73</b>	133.85	<b>-176.50</b>
$\tau_{13}$	63.27	<b>-30.68</b>	-74.97	-60.95
$\tau_{14}$	143.48	-57.15	84.63	113.57

Los valores son similares para AFEBOC y WOSBIP.

Los valores de los anillos de 8 miembros que implican a los 4 átomos de nitrógeno son:

AFEBOC	KOKZAL	VUJBOR	WOSBIP
-56.18	-18.89	14.47	37.99
-0.00	36.50	4.01	-3.63
56.18	-21.67	5.52	-40.11
-63.27	-28.79	-65.30	50.90
64.61	103.75	95.11	-73.25
0.00	-165.93	-121.76	-10.56
-64.61	104.03	100.74	81.07
63.24	-30.68	-74.97	-60.95
1.0000 C	1.0000 TBC	1.0000 BC	1.0000 C

Los valores son similares para AFEBOC y WOSBIP.

Como resumen, todos los resultados anteriores apuntan a que los macrociclos de *refcode* AFEBOC y WOSBIP son similares. Vamos a solapar todas las posibles combinaciones para ver si se confirman estos resultados.

La tabla siguiente recoge los valores de solapamiento, *rms*, obtenidos:

	AFEBOC	KOKZAL	VUJBOR	WOSBIP
AFEBOC		1.190	0.905	0.302
KOKZAL			1.110	1.120
VUJBOR				0.777
WOSBIP				

En el solapamiento, las distancias entre las parejas de átomos, para todas las combinaciones posibles son:

distancias Å	AFEBOC KOKZAL	AFEBOC VUJBOR	AFEBOC WOSBIP	KOKZAL VUJBOR	KOKZAL WOSBIP	VUJBOR WOSBIP
N1-N1	0.565	0.252	<b>0.185</b>	0.632	0.489	0.214
N2-N2	0.939	0.421	<b>0.267</b>	1.015	1.020	0.200
N3-N3	0.838	1.092	<b>0.158</b>	1.091	0.735	1.011
N4-N4	1.076	1.231	<b>0.238</b>	1.298	0.818	1.306
C1-C1	0.668	0.421	<b>0.083</b>	0.322	0.560	0.388
C2-C2	0.660	0.444	<b>0.219</b>	0.288	0.347	0.357
C3-C3	0.740	0.564	<b>0.187</b>	0.770	0.748	0.391
C4-C4	0.266	0.805	0.421	0.536	0.333	0.395
C5-C5	0.482	0.324	<b>0.212</b>	0.783	0.612	0.310
C6-C6	1.662	1.150	0.332	0.783	1.448	0.849
C7-C7	0.594	1.991	0.365	1.447	0.612	1.904
C8-C8	1.194	0.486	<b>0.205</b>	0.892	1.142	0.338
C9-C9	0.492	0.685	<b>0.246</b>	0.600	0.692	0.894
C10-C10	0.250	0.586	<b>0.258</b>	0.517	0.284	0.357
O1-O1	1.755	0.812	<b>0.274</b>	1.027	1.495	0.577
O2-O2	3.179	1.307	0.691	2.954	3.061	0.667
	<b>1.190</b>	<b>0.905</b>	<b>0.302</b>	<b>1.110</b>	<b>1.120</b>	<b>0.777</b>
			<b>0.247</b>			

Los valores de solapamiento y las distancias entre átomos permiten sugerir que de los 4 macrociclos estudiados hay 3 tipos diferentes, formando una “familia” los macrociclos de *refcode* AFEBOC y WOSBIP. Para discernir entre estos dos últimos compuestos quién va a ser el representante hacemos el siguiente solapamiento:

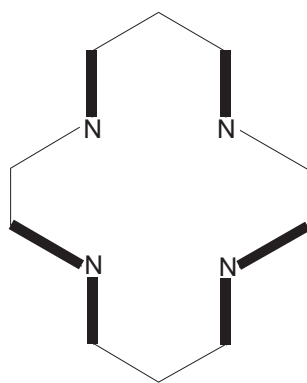
AFEBOC-LALJOX 0.535 WOSBIP-LALJOX 0.709

AFEBOC-QILLOM 0.639 WOSBIP-QILLOM 0.847

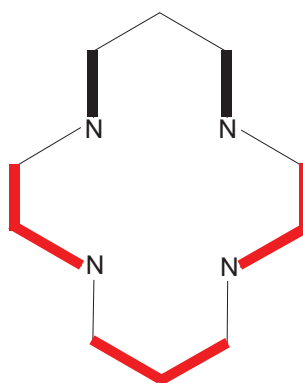
AFEBOC-GEWGEU 0.587 WOSBIP-GEWGEU 0.792

Con estos resultados obviamente el mejor representante es el compuesto de *refcode* AFEBOC.

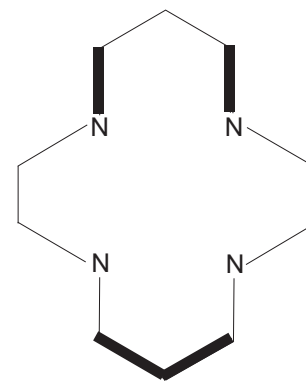
Por tanto, los tres tipos de estructura diferentes para este macrociclo son:



**AFEBOC**  
**WOSBIP**



**KOKZAL**



**VUJBOR**

Repetimos el proceso para los 7 complejos de níquel:

Los 7 macrociclos de níquel responden a las siguientes fórmulas:

LALJOX: (3-fenil-...-2,4-dionato)-níquel(II),  $C_{16}H_{22}N_4O_2Ni$

LIMXOU: (6-(4-aminobencil)-...-5,7-diona)-níquel(II),  $C_{17}H_{25}N_5O_2Ni$

QAGWAW: N-meso-...-5,7-diona)-níquel(II),  $C_{10}H_{18}N_4O_2Ni$

QULNAM: (6-(9-antracenilmetil)-...-5,7-dionato)-níquel(II),  $C_{25}H_{28}N_4O_2Ni$

QULNEQ: (6-(10-metilantracen-9-il)metil-...-5,7-dionato)-níquel(II),  $C_{26}H_{30}N_4O_2Ni$

VIXLIX: (6,6-dietil-3,3,9,9,12,12,14,14-octametil)-...-2,5,7,10,13-pentaona)níquel(III),  $C_{22}H_{34}N_4O_5Ni^+$

ZUDJUD: (1,11-difurfuril-...-5,7-diona)-níquel(II),  $C_{20}H_{26}N_4O_4Ni$

Las distancias N-N del anillo macrocíclico son:

LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD	
2.757	2.715	2.756	2.732	2.717	2.754	2.717	d <sub>1</sub>
2.588	2.589	2.572	2.590	2.598	<b>2.746</b>	2.604	d <sub>2</sub>
2.852	2.811	2.865	2.804	2.814	<b>2.725</b>	2.945	d <sub>3</sub>
2.589	2.589	2.570	2.588	2.594	<b>2.468</b>	2.573	d <sub>4</sub>
3.810	3.786	3.806	3.780	3.790	<b>3.609</b>	3.835	d <sub>5</sub>
3.823	3.786	3.812	3.800	3.795	<b>3.684</b>	3.834	d <sub>6</sub>

La medida de las distancias es parecida para todos ellos excepto el compuesto de *refcode* VIXLIX.

Mediante las medidas nitrógeno-plano de 3 átomos se comprueba que todos los macrociclos, a excepción de VIXLIX, son prácticamente planos. El macrociclo LIMXOU tiene los cuatro átomos de nitrógeno perfectamente coplanares.

Las distancias Ni-plano de 3 átomos (el átomo descartado se indica entre paréntesis), medidas en Å, son:

LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD	
0.049	<b>0.044</b>	0.048	0.071	0.081	0.317	0.014	(N1)
0.043	<b>0.044</b>	0.029	0.074	0.068	0.153	0.014	(N2)
0.049	<b>0.044</b>	0.048	0.071	0.081	0.337	0.013	(N3)
0.043	<b>0.044</b>	0.029	0.074	0.068	0.154	0.013	(N4)

La distancia átomo de níquel-plano medio de los 4 nitrógenos es:

LALJOX 0.046 Å

**LIMXOU 0.044 Å**

QAGWAW 0.039 Å

QULNAM 0.072 Å

QULNEQ 0.074 Å

ZUDJUD 0.000 Å (el átomo de níquel está sobre el plano medio formado por los átomos de nitrógeno)

VIXLIX 0.090 Å.

Las áreas (aproximadas) de los romboides son:

LALJOX:  $3.818 \times 3.823 = 14.596 \text{ Å}^2$

LIMXOU:  $3.786 \times 3.786 = 14.334 \text{ Å}^2$  (valor exacto)

QAGWAW:  $3.806 \times 3.812 = 14.508 \text{ Å}^2$

QULNAM:  $3.780 \times 3.800 = 14.364 \text{ Å}^2$

QULNEQ:  $3.790 \times 3.795 = 14.383 \text{ Å}^2$

ZUDJUD:  $3.834 \times 3.835 = 14.703 \text{ Å}^2$

La medida de las áreas también es muy parecida para todos los macrociclos complejados que presentan casi planaridad. Estos valores y los de las distancias medidas anteriormente son muy diferentes a los obtenidos para el macrociclo libre.

Para los dos anillos de 6 miembros, los valores de los ángulos de torsión son:

	LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD
anillo 1	-9.68	1.16	0.61	-8.84	-12.99	16.17	1.78
	19.54	29.52	9.44	41.42	39.36	-29.73	24.44
	-23.12	-29.52	-7.69	-41.42	-35.40	11.62	-29.24
	16.70	-1.16	-4.13	8.78	5.30	19.55	7.61
	-5.85	22.94	10.46	17.08	15.62	-27.45	12.63
	2.16	-22.94	-8.58	-16.83	-11.42	8.62	-17.81
	<i>screw boat muy deformada</i>	<i>screw boat 23°</i>	<i>screw boat muy deformada</i>	<i>screw boat 16°</i>	<i>screw boat 15°</i>	<i>screw boat 22°</i>	<i>screw boat 20°</i>

	LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD
anillo 2	53.80	55.86	-50.65	59.53	54.54	38.98	-52.60
	-71.57	-64.42	69.67	-65.99	-65.33	10.62	68.46
	70.15	64.42	-67.54	65.85	66.96	-61.52	-64.65
	-50.98	-55.86	46.80	-57.82	-58.45	69.14	47.22
	28.89	39.93	-24.76	42.67	41.03	-28.06	-29.73
	-30.47	-39.93	26.56	-44.56	-38.79	-29.29	31.62
	<i>chair</i> 19°	<i>chair</i> 12°	<i>envelope</i>	<i>chair</i> 10°	<i>chair</i> 13°	<i>screw</i> <i>boat</i> 18°	<i>chair</i> 19°

La estructura de *refcode* VIXLIX es muy diferente a las demás.

Los valores de los 14 ángulos de torsión de cada macrociclo son:

	LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD
$\tau_1$	<b>175.11</b>	<b>173.08</b>	<b>176.16</b>	<b>171.97</b>	<b>172.25</b>	<b>-171.58</b>	<b>176.25</b>
$\tau_2$	<b>19.54</b>	<b>29.52</b>	<b>9.44</b>	41.42	39.36	<b>-29.73</b>	<b>24.44</b>
$\tau_3$	<b>-23.12</b>	<b>-29.52</b>	<b>-7.69</b>	-41.42	-35.40	<b>11.62</b>	<b>-29.24</b>
$\tau_4$	<b>-172.44</b>	<b>-173.08</b>	<b>-178.45</b>	<b>-172.55</b>	<b>-174.54</b>	<b>-173.58</b>	<b>-172.78</b>
$\tau_5$	<b>161.73</b>	136.86	<b>-167.19</b>	144.63	149.29	<b>177.82</b>	<b>-166.94</b>
$\tau_6$	45.73	47.00	-40.89	45.52	47.83	<b>19.63</b>	-40.04
$\tau_7$	<b>-178.56</b>	<b>-170.53</b>	<b>179.71</b>	<b>-167.46</b>	<b>-172.94</b>	<b>-172.74</b>	<b>171.80</b>
$\tau_8$	<b>179.45</b>	<b>-176.88</b>	<b>-176.05</b>	<b>-173.49</b>	<b>-178.81</b>	<b>-166.88</b>	<b>-167.41</b>
$\tau_9$	-71.57	-64.42	69.67	-65.99	-65.33	<b>10.62</b>	68.46
$\tau_{10}$	70.15	64.42	-67.54	65.85	66.96	-61.52	-64.65
$\tau_{11}$	<b>-175.57</b>	<b>176.88</b>	<b>173.48</b>	<b>176.52</b>	<b>173.74</b>	-80.18	<b>162.95</b>
$\tau_{12}$	<b>-178.14</b>	<b>170.53</b>	<b>179.99</b>	<b>-169.37</b>	<b>170.78</b>	<b>-175.52</b>	<b>-174.89</b>
$\tau_{13}$	-47.61	-47.00	39.49	-47.69	-46.76	<b>-11.75</b>	39.35
$\tau_{14}$	<b>-157.92</b>	-136.86	<b>167.30</b>	-143.90	-148.62	<b>172.86</b>	<b>172.94</b>



De estos resultados, se puede observar claramente una estructura diferente a las demás que es la de *refcode* VIXLIX. Analizando con detalle los valores de los ángulos de torsión podemos sugerir que hay dos familias más: LALJOX-QAGWAW-ZUDJUD y LIMXOU-QULNAM-QULNEQ.

Los valores de los anillos de 8 miembros que implican a los 4 átomos de nitrógeno son:

LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD
30.54	59.52	-9.04	63.27	60.62	-38.70	11.10
1.20	0.00	1.45	0.82	-1.63	3.57	0.35
-31.30	-59.52	9.14	-63.36	-53.60	6.68	-10.06
45.73	47.00	-40.89	45.52	47.83	19.63	-40.04
-72.47	-54.45	75.31	-47.91	-57.52	-9.40	79.72
-1.38	0.00	1.66	-2.91	4.92	-88.80	2.37
75.49	54.45	-75.29	52.83	51.73	78.65	-81.39
-47.61	-47.00	39.49	-47.69	-46.66	-11.75	39.35
1.0000 C	1.0000 C	1.0000 B	1.0000 C	1.0000 C	0.5712 BB 0.4288 S	1.0000 B

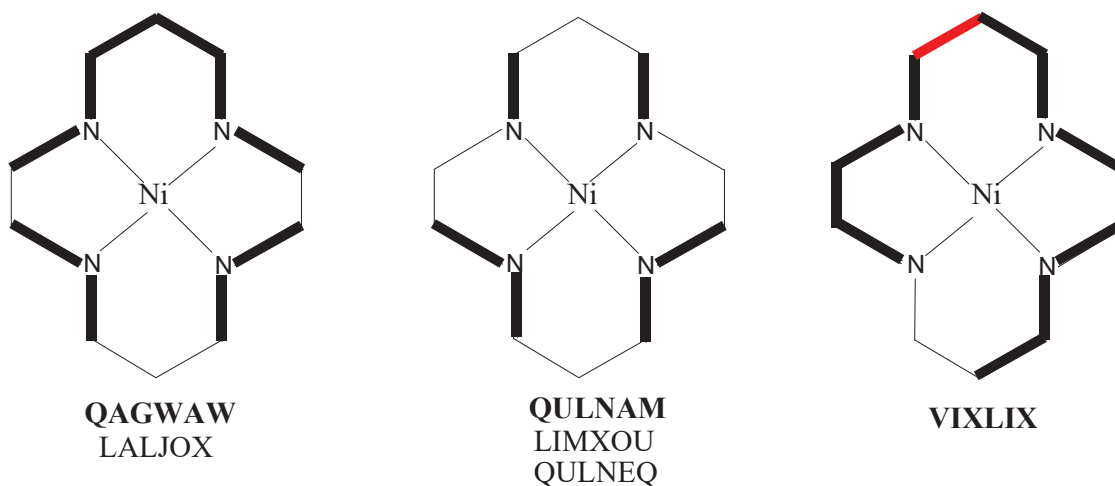
Se sigue confirmando que la estructura de *refcode* VIXLIX es muy diferente a las demás.

La tabla siguiente recoge los valores de solapamiento obtenidos:

	LALJOX	LIMXOU	QAGWAW	QULNAM	QULNEQ	VIXLIX	ZUDJUD
LALJOX		0.333	0.150	0.322	0.266	0.535	0.236
LIMXOU			0.430	0.0764	0.105	0.556	0.436
QAGWAW				0.426	0.376	0.532	0.123
QULNAM					0.0788	0.547	0.423
QULNEQ						0.565	0.412
VIXLIX							0.507
ZUDJUD							

El resultado se puede considerar concluyente: hay 3 grupos de macrociclos, uno formado por los compuestos de *refcode* LALJOX-QAGWAW-ZUDJUD, otro por LIMXOU-QULNAM-QULNEQ y un tercero en el que solamente está VIXLIX.

Para elegir un representante de cada familia, utilizaremos el criterio de que el valor del *rms* sea el más bajo posible. De esta manera para LALJOX-QAGWAW-ZUDJUD escogemos a QAGWAW (0.123 con ZUDJUD y 0.150 con LALJOX). Así mismo para LIMXOU-QULNAM-QULNEQ escogemos a QULNAM (0.0764 con LIMXOU y 0.0788 con QULNEQ). Por tanto, a efectos de futuros estudios, estos 7 macrociclos quedarán representados por QAGWAW, QULNAM y VIXLIX.



En el solapamiento, las distancias entre las parejas de átomos, para todas las combinaciones de *rms* más bajo son:

distancias Å	LALJOX QAGWAW	LALJOX ZUDJUD	QAGWAW ZUDJUD	LIMXOU QULNAM	LIMXOU QULNEQ	QULNAM QULNEQ
N1-N1	0.019	0.020	0.038	0.103	0.119	0.024
N2-N2	0.035	0.051	0.052	0.094	0.146	0.054
N3-N3	0.045	0.147	0.163	0.017	0.049	0.060
N4-N4	0.034	0.129	0.118	0.014	0.008	0.015
C1-C1	0.014	0.097	0.073	0.026	0.016	0.028
C2-C2	0.426	0.671	0.246	0.108	0.037	0.116
C3-C3	0.096	0.085	0.036	0.017	0.040	0.048
C4-C4	0.209	0.347	0.079	0.028	0.120	0.094
C5-C5	0.107	0.172	0.042	0.022	0.069	0.082
C6-C6	0.020	0.173	0.028	0.032	0.048	0.030
C7-C7	0.092	0.022	0.094	0.037	0.130	0.094
C8-C8	0.159	0.049	0.033	0.019	0.125	0.138
C9-C9	0.055	0.122	0.118	0.047	0.025	0.077
C10-C10	0.171	0.284	0.180	0.037	0.091	0.060
O1-O1	0.202	0.260	0.033	0.170	0.096	0.081
O2-O2	0.011	0.200	0.254	0.156	0.253	0.123
	<b>0.150</b>	<b>0.236</b>	<b>0.123</b>	<b>0.0764</b>	<b>0.105</b>	<b>0.0788</b>
	0.147	0.229	0.104	0.0371	0.0713	0.0721

Estos resultados corroboran lo citado anteriormente en lo referente a las familias.

Repetimos el proceso para los 3 complejos de paladio y el único que hay de platino cuyas fórmulas son:

QILLOM: (1,11-bis(2-piridilmetil)-...-5,7-diona)-paladio(II)  $C_{22}H_{28}N_6O_2Pd$

QILLUS: (1-(2-piridilmetil)-...-5,7-diona)-paladio(II),  $C_{16}H_{23}N_5O_2Pd$

VAKCER: ...-5,7-dionato)-paladio(II),  $C_{10}H_{18}N_4O_2Pd$

GEWGUEU: (6-metil-5,7-dioxo-....)-platino(II),  $C_{11}H_{20}N_4O_2Pt$

Las distancias N-N del anillo macrocíclico son:

QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGUEU	
2.901	2.904	2.924	2.929	d <sub>1</sub>
2.696	2.713	2.685	2.691	d <sub>2</sub>
3.160	3.066	3.092	3.078	d <sub>3</sub>
2.715	2.722	2.682	2.704	d <sub>4</sub>
4.065	4.029	4.027	4.030	d <sub>5</sub>
4.055	4.043	4.033	4.043	d <sub>6</sub>

Las distancias son muy parecidas.

Al igual que en los macrociclos de níquel mediante las medidas de las distancias nitrógeno-plano de 3 átomos se comprueba que ellos son prácticamente planos.

Las distancias Ni-plano de 3 átomos (el átomo descartado se indica entre paréntesis), medidas en Å, son:

QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGUEU	
0.001	0.023	0.018	0.009	(N1)
0.041	0.044	0.004	0.012	(N2)
0.003	0.023	0.017	0.008	(N3)
0.042	0.044	0.004	0.012	(N4)

La distancia átomo de níquel-plano medio de los 4 nitrógenos es:

QILLOM 0.022 Å

QILLUS 0.034 Å

VAKCER 0.011 Å

GEWGUEU 0.002 Å.

Las áreas (aproximadas) de los romboides son:

$$\text{QILLOM: } 4.055 \times 4.065 = 16.484 \text{ \AA}^2$$

$$\text{QILLUS: } 4.029 \times 4.043 = 16.289 \text{ \AA}^2$$

$$\text{VAKCER: } 4.027 \times 4.033 = 16.241 \text{ \AA}^2$$

$$\text{GEWGEU: } 4.030 \times 4.043 = 16.293 \text{ \AA}^2.$$

Los valores medios (aproximados) en  $\text{\AA}^2$ , en **negrita**, de las áreas de los romboides para el macrociclo libre y el macrociclo complejo para los metales níquel, paladio y platino, medidos en  $\text{\AA}^2$ , todos ellos cercanos a la planaridad, son:

macrociclo libre	níquel	paladio	platino
19.228	14.368	16.241	16.293
19.407	14.383	16.289	
	14.434	16.484	
	14.508		
	14.596		
	14.703		
<b>19.318</b>	<b>14.499</b>	<b>16.338</b>	<b>16.293</b>

El macrociclo libre tiene un área muy superior a la de cualquiera de los macrociclos complejados. El área para los metales paladio y platino es similar y muy superior a la de los complejos de níquel.

Para los dos anillos de 6 miembros, los valores de los ángulos de torsión son:

	QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGEU
anillo 1	-6.65	19.12	0.11	-4.67
	25.60	-25.11	10.18	22.06
	-22.51	19.65	-8.62	-26.24
	0.73	-8.47	-3.00	12.19
	12.05	2.24	9.37	1.88
	-8.88	-7.95	-7.85	-5.90
	<i>screw boat</i>	<i>half chair</i>	<i>screw boat</i>	<i>screw boat</i>
anillo 2	-49.13	-56.49	-50.44	55.21
	70.53	70.23	74.76	-75.38
	-75.68	-70.23	-72.98	73.20
	56.27	54.49	47.85	-52.39
	-33.14	-36.84	-25.73	33.48
	30.23	38.66	26.85	-34.97
	<i>chair 19°</i>	<i>chair</i>	<i>envelope</i>	<i>chair</i>

Los valores de los 14 ángulos de torsión de cada macrociclo son:

	QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGEU
$\tau_1$	<b>174.82</b>	<b>-171.73</b>	<b>176.75</b>	<b>-175.72</b>
$\tau_2$	<b>25.60</b>	<b>-25.11</b>	<b>10.18</b>	<b>-22.06</b>
$\tau_3$	<b>-22.51</b>	<b>19.65</b>	<b>-8.62</b>	<b>26.24</b>
$\tau_4$	<b>-174.51</b>	<b>-177.70</b>	<b>-178.52</b>	<b>174.13</b>
$\tau_5$	<b>-166.98</b>	<b>-158.37</b>	<b>-163.38</b>	<b>-152.71</b>
$\tau_6$	-43.53	-47.69	-44.69	-49.62
$\tau_7$	<b>169.88</b>	<b>168.60</b>	<b>174.72</b>	<b>171.30</b>
$\tau_8$	<b>-164.25</b>	<b>-178.33</b>	<b>-171.94</b>	<b>-178.40</b>
$\tau_9$	70.53	70.23	74.76	75.38
$\tau_{10}$	-75.63	-70.23	-72.98	-73.20
$\tau_{11}$	<b>169.17</b>	<b>-169.70</b>	<b>170.13</b>	<b>174.37</b>
$\tau_{12}$	<b>-167.11</b>	<b>-169.53</b>	<b>-175.20</b>	<b>-172.09</b>
$\tau_{13}$	44.01	49.29	43.79	49.35
$\tau_{14}$	<b>162.04</b>	<b>163.59</b>	<b>163.06</b>	<b><u>149.68</u></b>

Los valores de los anillos de 8 miembros que implican a los 4 átomos de nitrógeno son:

QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGEU
0.45	-29.90	-12.01	-40.75
-5.75	-11.83	0.89	-3.75
4.02	43.64	12.03	45.70
-43.53	-47.69	-44.69	-49.62
76.91	61.32	75.03	64.07
-2.64	9.12	1.15	4.92
-75.99	-72.78	-75.05	-68.10
44.01	49.29	43.79	49.35
<b>1.0000 B</b>	<b>0.9981 C</b> <b>0.0019 TC</b>	<b>0.9980 B</b> <b>0.0016 C</b>	<b>1.0000 C</b>

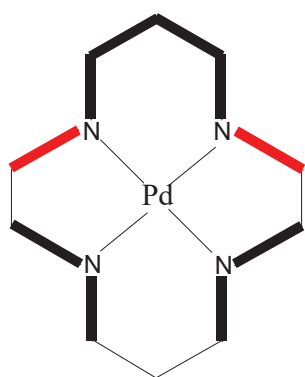
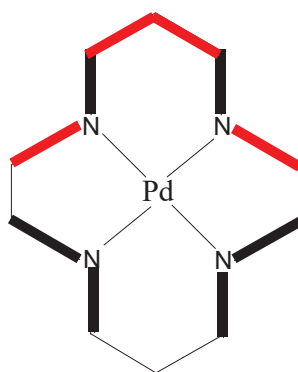
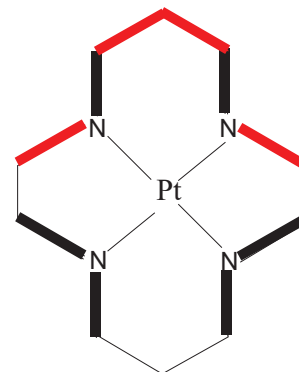
La tabla siguiente recoge los valores de solapamiento obtenidos:

	QILLOM	QILLUS	VAKCER	GEWGEU
QILLOM		0.220	0.0798	0.248
QILLUS			0.187	0.0904
VAKCER				0.226
GEWGEU				

En el solapamiento, las distancias entre las parejas de átomos para todas las combinaciones son:

distancias Å	QILLOM QILLUS	QILLOM VAKCER	QILLOM GEWGEU	QILLUS VAKCER	QILLUS GEWGEU	VAKCER GEWGEU
N1-N1	0.074	0.053	0.029	0.024	0.096	0.076
N2-N2	0.018	0.033	0.110	0.020	0.106	0.095
N3-N3	0.087	0.118	0.071	0.067	0.021	0.061
N4-N4	0.037	0.089	0.119	0.067	0.105	0.044
C1-C1	0.035	0.030	0.082	0.015	0.051	0.055
C2-C2	0.583	0.150	0.678	0.434	0.113	0.532
C3-C3	0.127	0.013	0.123	0.294	0.019	0.134
C4-C4	0.371	0.083	0.430	0.276	0.052	0.349
C5-C5	0.266	0.030	0.243	0.276	0.036	0.250
C6-C6	0.167	0.062	0.168	0.120	0.044	0.131
C7-C7	0.149	0.093	0.151	0.239	0.053	0.235
C8-C8	0.050	0.109	0.163	0.125	0.138	0.258
C9-C9	0.117	0.021	0.200	0.115	0.082	0.195
C10-C10	0.173	0.033	0.366	0.143	0.189	0.335
O1-O1	0.308	0.089	0.186	0.227	0.129	0.102
O2-O2	0.037	0.104	0.008	0.084	0.034	0.100
Pd-Pt			0.033		0.057	
	<b>0.220</b>	<b>0.0798</b>	<b>0.248</b>	<b>0.187</b>	<b>0.0904</b>	<b>0.226</b>
	0.213	0.0726		0.186	0.092	0.238

Con todos estos datos podemos proponer, en principio, dos familias para los complejos de paladio y una, lógicamente, para el compuesto de platino, aunque las estructuras son bastante similares entre sí. El representante de la familia de paladio será el compuesto de *refcode* QILLUS.

**VAKCER****QILLUS  
QILLOM****GEWGEU**

Como resumen global, tenemos los siguientes representantes de las familias:

- sin metal: AFEBOC, KOKZAL y VUJBOR.
- macrociclos con níquel: QULNAM, QAGWAW y VIXLIX.
- macrociclos con paladio: QILLUS y VAKCER.
- macrociclo con platino: GEWGEU.

El primer paso es comprobar si los macrociclos sin metal se parecen o no cuando se coordinan. Para ello solapamos AFEBOC, KOKZAL y VUJBOR con los macrociclos de níquel, QULNAM, QAGWAW y VIXLIX, de paladio, QILLUS y VAKCER, y el de platino, GEWGEU.

sin metal	níquel	paladio	platino
AFEBOC	QULNAM 0.636 0.414	QILLUS 0.553 0.265	GEWGEU 0.587 0.288
	QAGWAW 0.589 0.335	VAKCER 0.598 0.306	
	VIXLIX 0.791 0.615		
KOKZAL	QULNAM 1.300 0.841	QILLUS 1.290 0.825	GEWGEU 1.290 0.801
	QAGWAW 1.310 0.819	VAKCER 1.320 0.820	
	VIXLIX 1.080 0.605		
VUJBOR	QULNAM 1.250 1.040	QILLUS 1.180 0.913	GEWGEU 1.140 0.870
	QAGWAW 1.170 0.925	VAKCER 1.180 0.933	
	VIXLIX 1.230 0.988		

De estos resultados podemos extraer una primera conclusión: los macrociclos coordinados son muy diferentes a los sin coordinar.



Ahora vamos a comparar entre sí a los macrociclos de níquel, paladio y platino. Para ello solapamos todas las estructuras que hemos escogido anteriormente como representantes de las familias para cada metal:

metal/metal	QULNAM níquel	QAGWAW níquel	VIXLIX níquel	QILLUS paladio	VAKCER paladio	GEWGUEU platino
QULNAM níquel		0.426 0.453	0.547 0.535	0.266 0.277	0.412 0.438	0.210 0.220
QAGWAW níquel			0.532 0.509	0.230 0.235	0.0892 0.0880	0.272 0.285
VIXLIX níquel				0.569 0.574	0.552 0.532	0.597 0.599
QILLUS paladio					0.187 0.186	0.0920 0.0893
VAKCER paladio						0.226 0.238
GEWGUEU platino						

El resultado del solapamiento indica claramente que los complejos de *refcode* QAGWAW (níquel) y VAKCER (paladio) son muy parecidos. Lo mismo ocurre para la pareja QILLUS (paladio) y GEWGUEU (platino). En el resto de resultados se da una gradación creciente a partir de 0.187, valor que ya no implica un gran parecido.

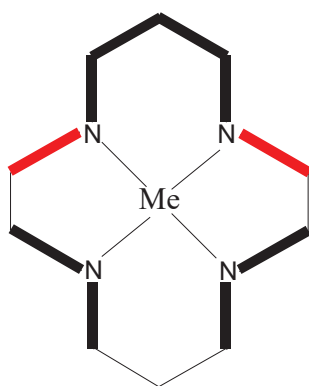
Vamos a comparar sendas parejas enfrentando todos los valores de los parámetros medidos anteriormente. En la tabla se recogen los resultados:

Parámetro	QAGWAW níquel	VAKCER paladio	QILLUS paladio	GEWGUEU platino
distancias	2.756	2.924	2.904	2.929
	2.572	2.685	2.713	2.691
	2.865	3.092	3.066	3.078
	2.540	2.682	2.722	2.704
	3.806	4.027	4.029	4.030
	3.812	4.033	4.043	4.043

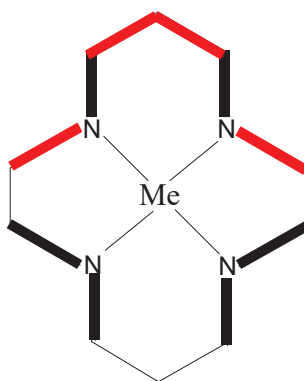
anillo de 6 1	0.61	0.11	19.12	4.67
	9.44	10.18	-25.11	-22.06
	-7.69	-8.62	19.65	26.24
	-4.13	-3.00	-8.47	-12.19
	10.46	9.37	2.24	-1.88
	-8.58	-7.85	-7.95	5.90
	SB 0.9994	SB 1.0000	HC 0.5140 SB 0.4625	SB 0.9758 HC 0.0193
anillo de 6 2	-50.65	-50.44	-56.49	-55.21
	69.67	74.76	70.23	75.38
	-67.54	-72.98	-70.23	-73.20
	46.80	47.85	54.49	52.39
	-24.76	-25.73	-36.84	-33.48
	26.56	26.85	38.66	34.97
	E 0.5652 HC 0.2665	E 0.4847 C 0.4076	C 1.0000	C 1.0000
anillo de 8	-9.04	-12.01	-29.90	-40.75
	1.45	0.89	-11.83	-3.75
	9.14	12.03	43.64	45.70
	-40.89	-44.79	-47.69	-49.62
	75.31	75.03	61.32	64.07
	1.66	1.15	9.12	7.92
	-75.29	-75.05	-72.78	-68.10
	39.49	43.79	49.29	49.35
	B 1.0000	B 1.0000	C 1.0000	C 1.0000
macrociclo	<b>9.44</b>	<b>10.18</b>	<b>-25.11</b>	<b>-22.06</b>
	<b>-7.69</b>	<b>-8.62</b>	<b>19.65</b>	<b>26.24</b>
	<b>-178.45</b>	<b>-178.52</b>	<b>-177.70</b>	<b>174.13</b>
	<b>-167.19</b>	<b>-163.38</b>	<b>-158.37</b>	<b>-152.71</b>
	-40.89	-44.69	-47.69	-49.62
	<b>179.71</b>	<b>174.72</b>	<b>168.60</b>	<b>171.30</b>
	<b>-176.05</b>	<b>-171.94</b>	<b>-178.33</b>	<b>-178.40</b>
	69.67	74.76	70.23	75.38
	-67.54	-72.98	-70.23	-73.20
	<b>173.48</b>	<b>170.13</b>	<b>-169.70</b>	<b>174.37</b>
	<b>179.99</b>	<b>-175.20</b>	<b>-169.53</b>	<b>-172.09</b>
	39.49	43.79	49.29	49.35
	<b>167.30</b>	<b>163.06</b>	<b>163.59</b>	<b>149.68</b>
	<b>176.16</b>	<b>176.75</b>	<b>-171.73</b>	<b>-175.72</b>

Estos resultados permiten concluir que macrociclos de distintos metales tienen la misma conformación: QAGWAW (níquel) y VAKCER (paladio), y QILLUS (paladio) y GEWGEU (platino).

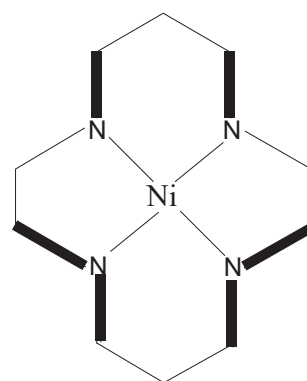
No obstante, la única gran diferencia entre estas dos series es que la planaridad de los átomos de carbono unidos al grupo carbonilo va disminuyendo progresivamente. Lo mismo sucede con la restante serie de níquel, en la que también disminuye la planaridad alrededor de dos de los átomos de nitrógeno. En la siguiente figura se observa esta gradación:



QAGWAW (Ni)  
LALJOX (Ni)  
ZUDJUD (Ni)  
VAKCER (Pd)



QILLUS (Pd)  
QILLOM (Pd)  
GEWGEU (Pt)

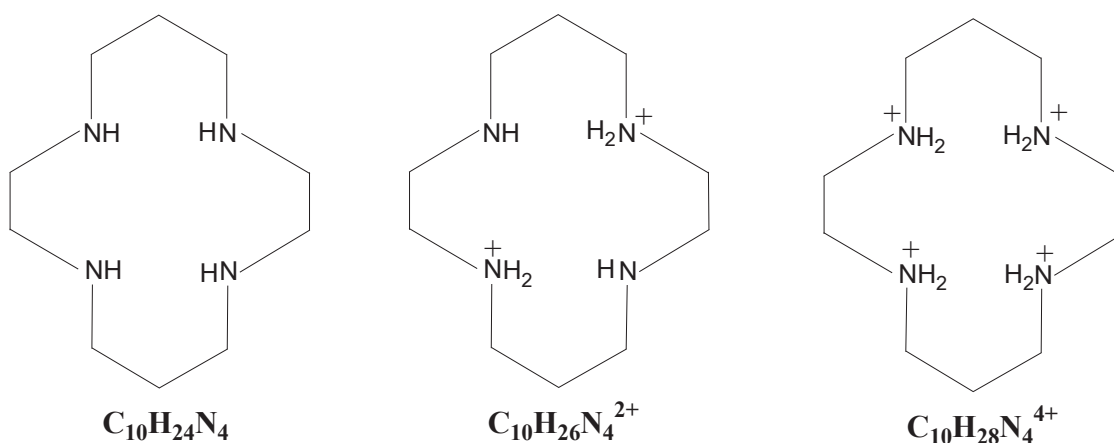


QULNAM  
LIMXOU  
QULNEQ

El compuesto de *refcode* VIXLIX, el único que es claramente no planar, difiere de todos los anteriores como ya vimos anteriormente.

### III.3.- ESTUDIO DEL MACROCICLO $C_{10}H_{24}N_4$ Y DE SUS CATIONES $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$ Y $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$

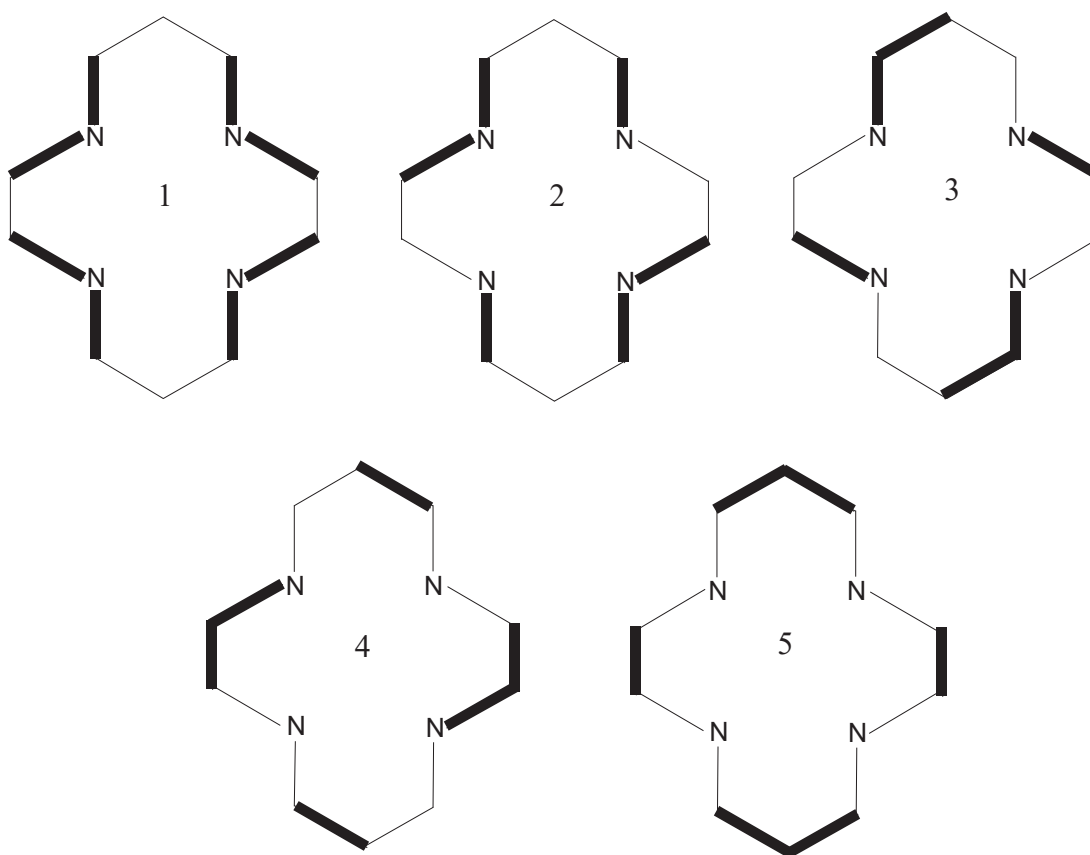
Es el macrociclo de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano más sencillo ya que no lleva sustituyente alguno. Además existen dos cationes, uno divalente y otro tetravalente. En la figura siguiente se muestran sus fórmulas y estructuras:



Del macrociclo más simple,  $C_{10}H_{24}N_4$ , solo existe un compuesto, que no lleva disolvente, cuyo *refcode* es FOFDIN. En la unidad asimétrica hay dos estructuras pero son muy parecidas.

De los dos cationes hay muchas más estructuras.

El estudio de la planaridad de todo el conjunto nos da cinco conformaciones que numeraremos de la 1 a la 5.



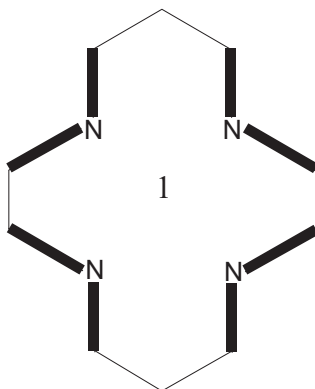
La **conformación 1** presenta 8 ángulos de torsión próximos a la planaridad. Las restantes (de la 2 a la 5) solo presentan 6 ángulos de torsión. Las **conformaciones 1 y 5** son similares a las conformaciones teóricas señaladas al inicio de este capítulo.

El siguiente paso es asignar a todos los compuestos estudiados el grupo de macrociclo en el que aparecen:

### **Conformación 1**

$C_{10}H_{24}N_4$ : FOFDIN.

$C_{10}H_{26}N_4^{2+}$ : hay 18 compuestos: BUDXAA, CYCLAM, DUCRUP, EMIRIB, EMIRIH, EMIRUN, EMISAU(2), HAXDEP, HIYLAC, LUVVED, NISLAC, NISLEG, NISLIK, QASJEA, QUDGUR, SENPIL, WIFBUI y ZITQIC.



Los seis ángulos de torsión no planos tienen una secuencia de valores similares a los de la conformación *chair* del ciclohexano: **60, -60, 60, -60, 60, -60°**. Sus valores medios son: **65.25, -67.96, 63.21, -65.23, 67.77, -63.24°**, muy próximos a la idealidad.

Los ocho ángulos de torsión cercanos a la planaridad tienen valores medios superiores a 175°, muy próximos a 180°.

Las distancias N-N son similares en todos ellos siendo sus valores medios:

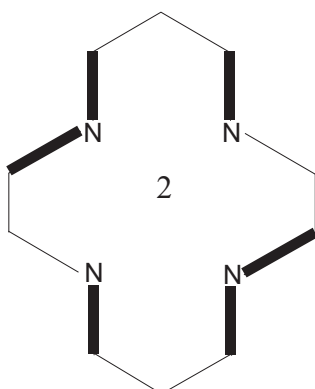
- 2.836 Å (entre 2.752 y 2.889)
- 2.921 Å (entre 2.810 y 3.083)
- 2.836 Å (entre 2.752 y 2.889)
- 2.921 Å (entre 2.810 y 3.083)
- 3.964 Å (entre 3.775 y 4.073)
- 4.174 Å (entre 4.076 y 4.273).

Las distancias primera/tercera y segunda/cuarta son iguales en todos los compuestos con la excepción del de *refcode* EMIRUM, en el que las diferencias son mínimas.

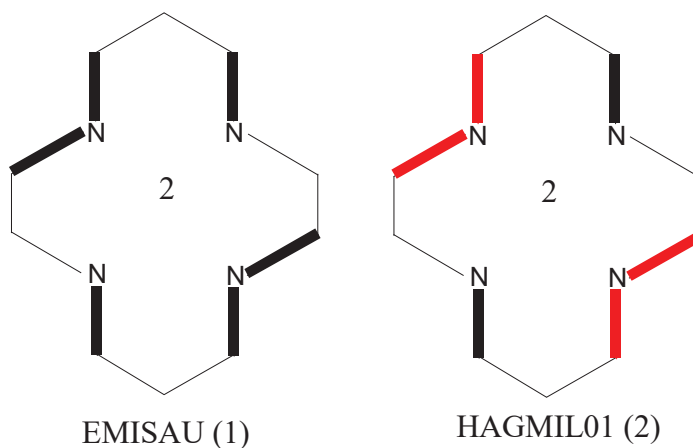
### Conformación 2

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4^{2+}$ : EMISAU(1).

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4^{4+}$ : HAGMIL01(2).



En ambos casos se trata de una de las dos conformaciones diferentes que aparecen en la unidad asimétrica. En el compuesto de *refcode* EMISAU los 6 ángulos de torsión que permiten medir la planaridad tienen valores muy próximos a  $180^\circ$ . En el de *refcode* HAGMIL01, 4 de ellos (los que están en  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_{13}$  y  $\tau_{14}$ ) tienen valores de  $160^\circ$  aproximadamente). Por tanto, para esta conformación podemos sugerir dos casos:

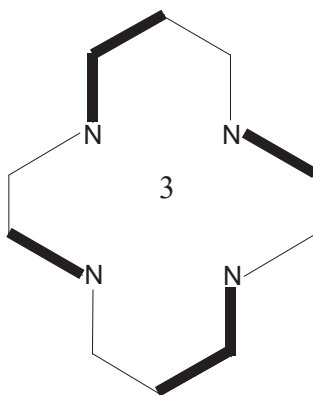


Los ángulos de torsión restantes son muy similares en ambos macrociclos.

Las distancias N-N son diferentes siendo de mayor tamaño la estructura de *refcode* HAGMIL01.

### **Conformación 3**

$C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Hay 14 compuestos: ALUPIH, ALUPON, CIMWAX, DUQTAL(1), EJETAO, MOJZUG, NUSBAE, PAWVAK, UMODIJ, VEBCOU, VEFNUP, YENQIR(1), ZARFON y ZITQOI.



Todas las estructuras presentan la misma simetría: un centro de inversión.

Al igual que en el caso anterior hay dos situaciones respecto a la planaridad de los ángulos de torsión  $\tau_1/\tau_8$ . Por tanto vamos a formar dos subgrupos

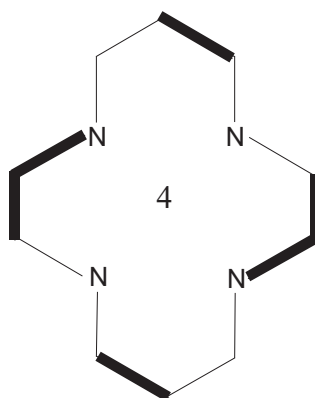
Los valores medios de las distancias N-N son:

CIMWAX <i>et al.</i>	ALUPIH <i>et al.</i>
$d_1/d_3$ <b>4.335</b> Å (4.158→4.379)	$d_1/d_3$ <b>4.281</b> Å (4.258→4.310)
$d_2/d_4$ <b>3.158</b> Å (3.108→3.199)	$d_2/d_4$ <b>3.165</b> Å (3.119→3.209)
$d_5$ <b>5.276</b> Å (5.137→5.364)	$d_5$ <b>5.200</b> Å (5.063→5.295)
$d_6$ <b>5.445</b> Å (3.301→5.556)	$d_6$ <b>5.445</b> Å (5.376→5.577)

Las pequeñas diferencias existentes en todos los datos sugieren considerar a todos estos macrociclos como integrantes de un solo grupo.

#### Conformación 4

$C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Hay 5 compuestos: CAHRUZ, HAGMIL01(1), SUKTUN, ZARFIH y ZARFUT.



Las 5 estructuras presentan la misma simetría: un centro de inversión. Los valores medios de los ángulos de torsión son:

- planaridad:  $\tau_2/\tau_9$  **170°**,  $\tau_5/\tau_{12}$  **169°**,  $\tau_6/\tau_{13}$  **178°**
- no planaridad:  $\tau_1/\tau_8$  **71°**,  $\tau_3/\tau_{10}$  **56°**,  $\tau_4/\tau_{11}$  **56°**,  $\tau_7/\tau_{14}$  **62°**.

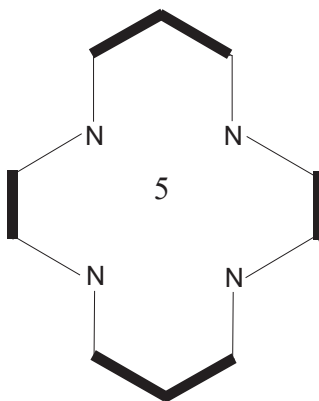
Los valores medios de las distancias N-N son:

- $d_1/d_3$  **4.465** Å (4.434→4.485)
- $d_2/d_4$  **3.803** Å (3.785→3.439)
- $d_5$  **5.091** Å (5.056→5.134)
- $d_6$  **6.532** Å (6.475→6.620).



### Conformación 5

$C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Hay 8 compuestos: DUQTAL(2), HAGMEH, HAGMOR, RAQHOG, SUKVAV10, SUXXUF, YENQIR(2) y ZARFED.



Todas las estructuras presentan un centro de inversión excepto la de *refcode* HAGMEH. Además, la de *refcode* SUXXUF presenta un plano de simetría.

Los valores medios de los ángulos de torsión que definen la planaridad están alrededor de los  $175^\circ$  mientras que los restantes se sitúan en el entorno de los  $60^\circ$ , con pequeñas variaciones en ambos casos.

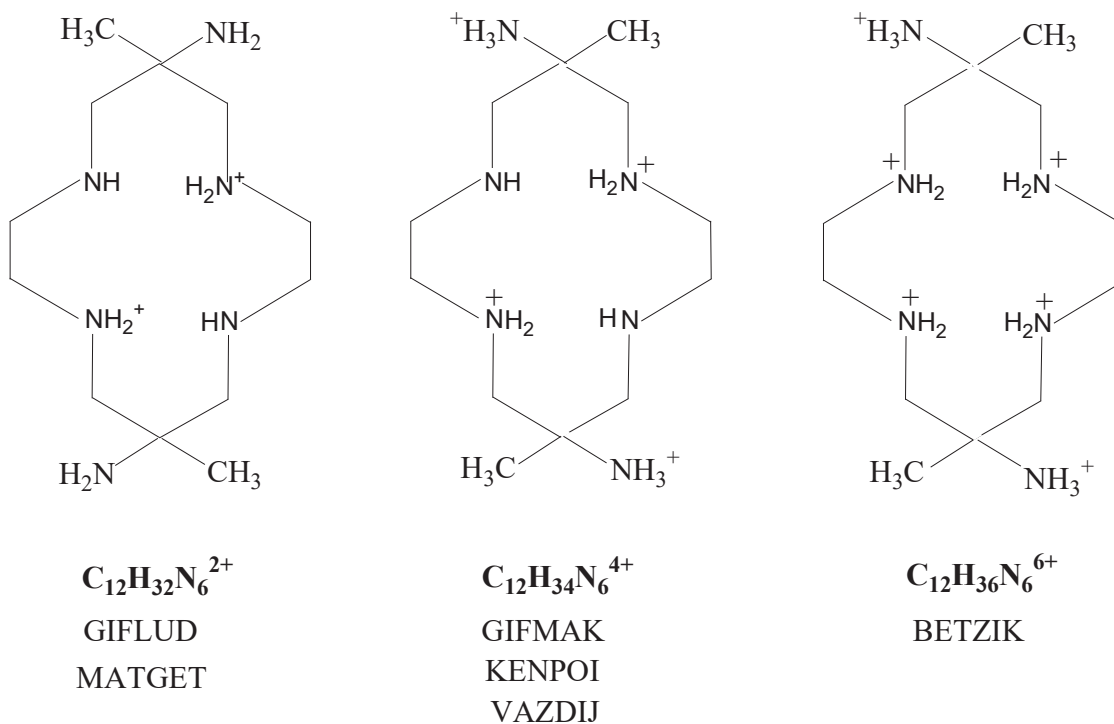
El macrociclo es de gran tamaño. Los valores medios de las distancias N-N son:

- $d_1/d_3^*$  **5.004** Å (4.974→5.034)
- $d_2/d_4^*$  **3.818** Å (3.805→3.840)
- $d_5$  **6.179** Å (5.980→6.295)
- $d_6$  **6.400** Å (6.295→6.623).

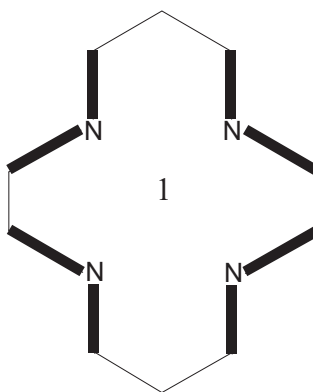
\* se desprecia el efecto de la no simetría del macrociclo de *refcode* HAGMED.

Como conclusión de todo lo anterior se observa que cada para cada conformación hay un solo tipo de compuesto químico. La excepción es la **conformación 1**, en el que aparecen 1 compuesto de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4$  y 18 de fórmula  $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$  y la **conformación 2** con uno de fórmula  $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$  y otro de  $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Estos datos permiten sugerir que, en general, química y estructura van de la mano, es decir, que la estructura del macrociclo (5 en total) está relacionada con su fórmula química (3 en total), en este caso el ligando neutro (1 compuesto), el ligando divalente (19 compuestos) y el ligando tetravalente (28 compuestos).

Ahora estudiamos el mismo macrociclo con sustituyentes en átomos de carbono:



Todos los macrociclos, excepto el de *refcode* BETZIK, hexavalente, son similares entre sí, perteneciendo a la **conformación 1**, la más abundante hasta ahora.



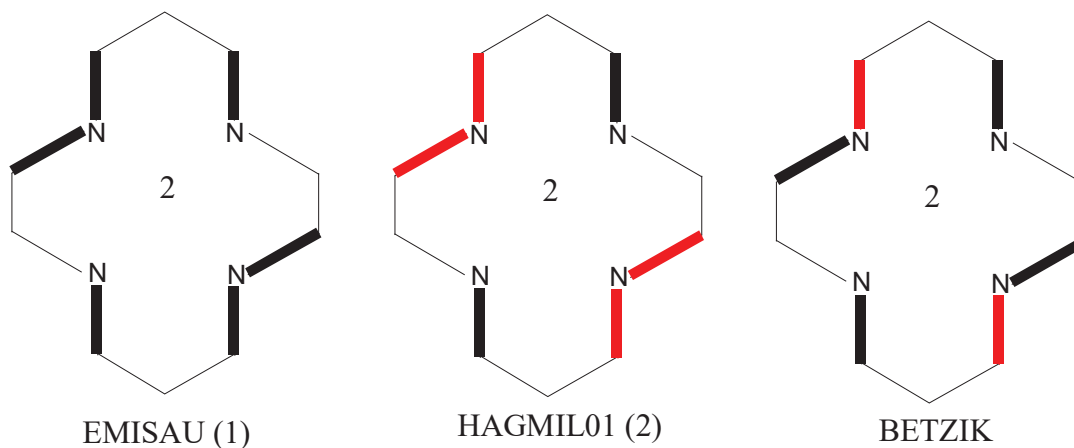
Las 5 estructuras presentan la misma simetría: un centro de inversión.

Los valores medios de las distancias N-N son:

- $d_1/d_3$  **2.817 Å** (2.771→2.837)
- $d_2/d_4$  **2.971 Å** (2.944→3.021)
- $d_5$  **4.000 Å** (3.920→4.170)
- $d_6$  **4.218 Å** (4.150→4.296).

Las distancias medias son similares a las obtenidas para el caso estudiado anteriormente.

La estructura restante, BETZIK, pertenece a la **conformación 2** y algunos de los ángulos de torsión que implican planaridad tienen un valor intermedio al de las dos estructuras estudiadas anteriormente. En la figura siguiente se visualiza esta situación:



Las distancias N-N también presentan, en general, un valor intermedio:

	EMISAU (1)	BETZIK	HAGMIL01 (2)
$d_1/d_3$	3.673	3.835	4.034
$d_2/d_4$	2.835	3.222	3.191
$d_5$	3.931	4.607	4.870
$d_6$	5.245	5.382	5.403

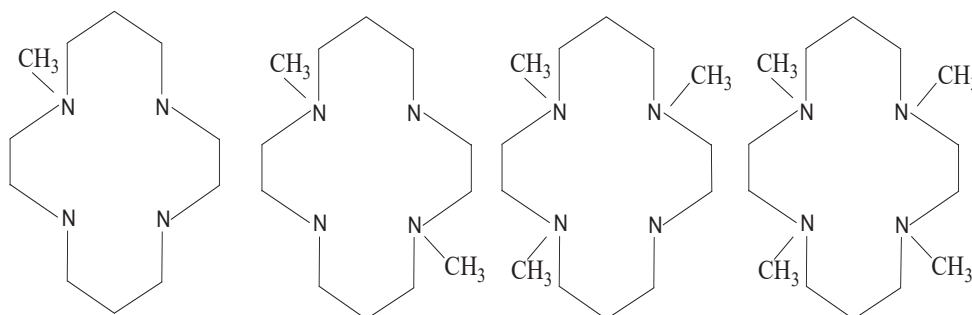
Como conclusión, aunque en este caso el número de estructuras estudiado es bajo, podemos volver a sugerir que la química juega un papel muy importante en la conformación del macrociclo.

Tabla resumen donde figuran los ángulos de torsión que implican planaridad:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														



### III.4.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON SUSTITUCIONES EN LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO.

Entre las muchísimas estructuras que existen para este macrociclo de 14 miembros, además de las ya estudiadas aparecen otras nuevas en las que se dan entre 1 y 4 sustituciones en los átomos de nitrógeno. Solo vamos a estudiar, en principio, aquellas en las que se da la unión N-metilo o N-metilo sustituido:

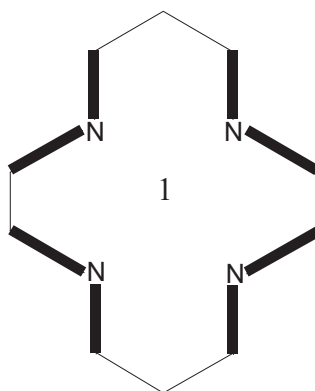


#### III.4.1.- MACROCICLOS CON UN SUSTITUYENTE

No existe el macrociclo más simple de esta serie: el de unión N-metilo. Los macrociclos que aparecen en la base de datos, su fórmula y su *refcode* se resumen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
NEXPUC	$C_{17}H_{30}N_4$	$-CH_2-$ 
KACSEM	$C_{18}H_{38}N_4O_2$	$-CH_2-COOH$
YIKCOK	$C_{18}H_{40}N_4O_2^{2+}$	$-CH_2-COOH$
DEJXEW	$C_{13}H_{29}N_5O$	$-CH_2-CH_2-CONH_2$
AQUFEY	$C_{19}H_{33}N_5O_3S$	$-CH_2-CO-N-SO_2-$  $-CH_3$
TATFEA	$C_{11}H_{30}N_4PO_3^{3+}$	$-CH_2-PO_3H$

Los resultados indican que las 4 primeras estructuras son iguales entre sí y similares a la **conformación 1**.



Las 4 estructuras no presentan simetría.

En cada una de ellas, un par de valores de los ángulos de torsión que implican planaridad descienden suavemente:

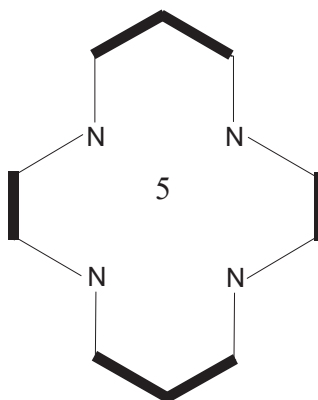
	NEXPUC	KACSEM	YIKCOK	DEJXEW
$\tau_3$	178°	159°	172°	172°
$\tau_4$	162°	171°	176°	164°
$\tau_6$	176°	178°	163°	173°
$\tau_7$	180°	180°	180°	177°
$\tau_{10}$	177°	172°	163°	175°
$\tau_{11}$	166°	177°	167°	164°
$\tau_{13}$	163°	157°	176°	166°
$\tau_{14}$	166°	176°	179°	167°

Los valores de las distancias N-N son:

	NEXPUC	KACSEM	YIKCOK	DEJXEW
$d_1$	<b>3.054</b>	2.901	2.827	<b>3.085</b>
$d_2$	<b>2.895</b>	2.999	2.978	<b>2.888</b>
$d_3$	2.940	2.797	2.962	2.937
$d_4$	2.963	2.965	3.033	2.958
$d_5$	4.121	4.107	4.143	4.098
$d_6$	4.250	4.140	4.200	4.285

Hasta ahora, en general, las distancias tipo 1 y 3, que implican a tres átomos de carbono eran menores que las distancias tipo 2 y 4 (dos átomos de carbono), en contra de lo que sucede en los demás macrociclos estudiados hasta ahora en los que sucede exactamente al revés: más átomos de carbono, mayor distancia. Esta situación se rompe para los compuestos de *refcode* NEXPUC y DEJXEW donde las distancias tipo 1 son mayores que las tipo 2.

Las dos restantes son distintas entre sí. La de *refcode* TATFEA (lleva un grupo fosfato unido a metilo) es similar a la **conformación 5**.

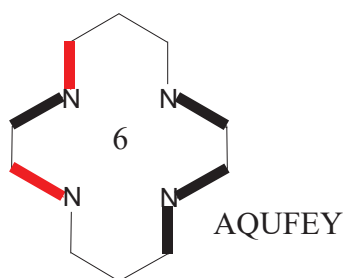


Los valores de todos los ángulos de torsión son similares a los valores medios de este macrociclo.

Los valores de las distancias N-N son similares a los valores medios del macrociclo de este tipo estudiado hasta ahora:

	TATFEA	<b>conformación 5</b>
d <sub>1</sub>	5.032	5.004
d <sub>2</sub>	3.801	3.818
d <sub>3</sub>	4.969	5.004
d <sub>4</sub>	3.839	3.818
d <sub>5</sub>	6.291	6.179
d <sub>6</sub>	6.293	6.400


El macrociclo de *refcode* AQUFEY, no tiene elementos de simetría y no se parece a ninguno de los que han aparecido hasta ahora, por lo que hay un nuevo representante, **conformación 6**:



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														

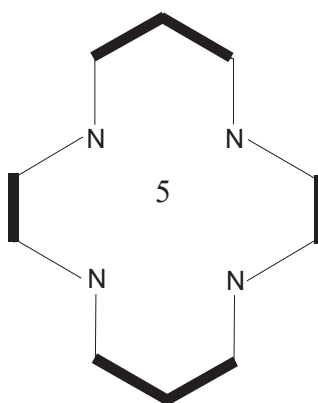
### III.4.2.- MACROCICLOS CON DOS SUSTITUYENTES IGUALES

Repetimos el proceso, ahora con dos sustituyentes. Existen dos posibilidades: que estén adyacentes o que estén opuestos. La mayoría de los macrociclos son de este último caso. Solo aparecen 2 adyacentes (mismo lado):

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
KOHYIQ	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4^{4+}$	$-\text{CH}_2-$ 
ACOZEY	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}$

Las dos estructuras son muy diferentes entre sí. El de *refcode* KOHYIQ (lleva un grupo fenilmetilo) es la **conformación 5**.





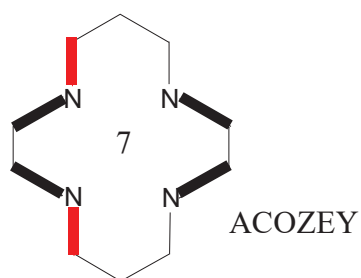
Los valores de todos los ángulos de torsión son similares a los valores medios de los compuestos del **macrociclo 5** sin sustituyentes y del único caso con un sustituyente, el de *refcode* TATFEA.

Los valores de las distancias N-N de este nuevo macrociclo son similares a los valores medios del **macrociclo 5** sin sustituyentes y el que lleva un sustituyente:

	KOHYIQ	TATFEA	<b>macrociclo 5</b>
d <sub>1</sub>	5.009	5.032	5.004
d <sub>2</sub>	3.802	3.801	3.818
d <sub>3</sub>	5.009	4.969	5.004
d <sub>4</sub>	3.806	3.839	3.818
d <sub>5</sub>	6.288	6.291	6.179
d <sub>6</sub>	6.288	6.293	6.400

Esta nueva estructura presenta un plano de simetría y es la primera en la que las dos diagonales son iguales.



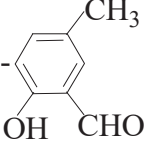
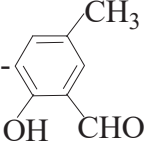
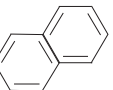


El macrociclo de *refcode* ACOZEY no se parece a ninguno de los que han aparecido hasta ahora, por lo que hay un nuevo representante, **conformación 7**:



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														

Se trata de un macrociclo de tamaño pequeño que no presenta elementos de simetría. Sus medidas se compararán con los próximos macrociclos de este tipo que puedan surgir.

La mayoría de los macrociclos presentan los sustituyentes en posiciones opuestas. En este caso sí existe el macrociclo con el enlace N-CH<sub>3</sub>: el compuesto de *refcode* JEHNOA. En la tabla siguiente se recogen todos los macrociclos de este tipo:

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
JEHNOA	$C_{20}H_{44}N_4$	$-CH_3$
YAMQAE	$C_{14}H_{33}N_4^+$	$-CH_3$ (sin datos)
MAXVUC	$C_{20}H_{40}N_4^{4+}$	$-CH_2-$ 
DEVJOE	$C_{38}H_{50}N_6O_2$	$-CH_2-$ 
MAFJAF	$C_{34}H_{52}N_4O_4$	$-CH_2-$ 
EMATIV	$C_{28}H_{38}N_4O_6^{2+}$	$-CH_2-$ 
IJOLEY	$C_{38}H_{52}N_4$	$-CH_2-$ 
SEDDAH	$C_{38}H_{56}N_4Fe_2$	$-CH_2-$  $-Fe-$ 
ICALON	$C_{24}H_{46}N_6$	$-CH_2-CH_2-CN$
NUPZII	$C_{22}H_{42}N_6$	$-CH_2-CH_2-CN$
QOQXEZ	$C_{16}H_{36}N_6O_2^{2+}$	$-CH_2-CONH_2$
DUDPUN	$C_{12}H_{30}N_4P_2O_6$	$-CH_2-PO_3H$

Los resultados permiten agrupar a las estructuras en los siguientes conjuntos:

- JEHNOA y QOQXEZ. Son similares a la **conformación 1**.

Las medidas de sus ángulos de torsión y distancias son similares a las de los compuestos de este tipo de conformación vistos hasta ahora. Cuando finalice todo el estudio se ofrecerán todos los datos en su conjunto.

- DUDPUN es parecida a la **conformación 3**.

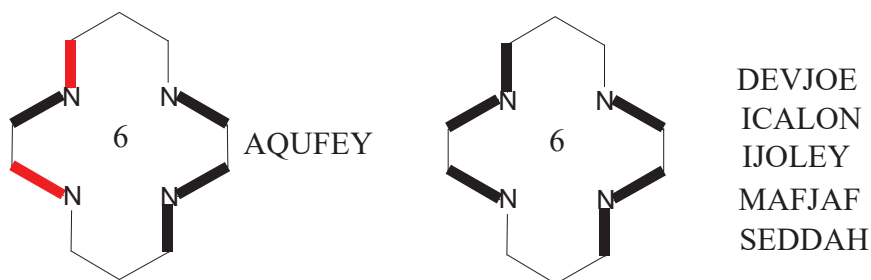
Los valores de las medidas de los ángulos de torsión y de los enlaces N-N están en el rango de los valores medios para este tipo de macrociclo.

- MAXVUC es similar a la **conformación 5**.

Los valores de las medidas de los ángulos de torsión y de los enlaces N-N están en el rango de los valores medios para este tipo de macrociclo.

- DEVJOE, MAFJAF, IJOLEY, SEDDAH e ICALON. Son del tipo de la **conformación 6**.

El único compuesto de este tipo de conformación existente hasta ahora es el de *refcode* AQUFEY. Los ángulos de torsión de los nuevos compuestos están más cerca de la planaridad, lo que se refleja en la siguiente figura:

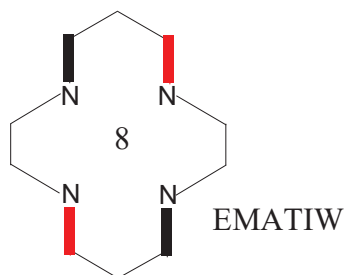


Los 5 nuevos compuestos tienen un elemento de simetría (centro de inversión) del que carecía AQUFEY. En la tabla siguiente se recogen los valores de las distancias N-N para todos ellos:

	AQUFEY	DEVJOE	ICALON	IJOLEY	MAFJAF	SEDDAH
d <sub>1</sub>	2.996	2.957	2.947	2.984	2.993	2.956
d <sub>2</sub>	2.809	2.869	2.924	2.941	2.847	2.892
d <sub>3</sub>	2.867	2.957	2.947	2.984	2.993	2.956
d <sub>4</sub>	2.925	2.869	2.924	2.941	2.847	2.892
d <sub>5</sub>	3.489	3.289	3.377	3.384	3.379	3.528
d <sub>6</sub>	3.916	4.810	4.802	4.863	4.765	4.663

Las distancias están en el mismo rango excepto en la segunda diagonal, que para el compuesto de *refcode* AQUFEY es más baja.

- EMATIW no se parece a ninguna estructura anterior, por lo que tenemos un nuevo tipo, **conformación 8**:



Es la primera conformación que solo presenta 4 elementos de planaridad. Los restantes ángulos de torsión presentan valores muy dispares. Tiene un centro de inversión.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														

Es una estructura de tamaño mediano. Sus distancias N-N son:

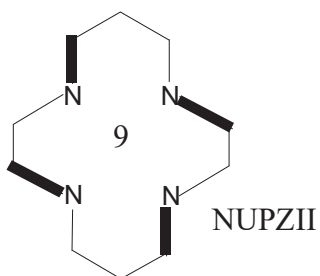
$d_1/d_3$  4.262 Å

$d_2/d_4$  2.953 Å

$d_5$  4.864 Å

$d_6$  5.487 Å.

- NUPZII tampoco se parece a ninguna estructura anterior, **conformación 9:**



También presenta, como la conformación anterior, solamente 4 elementos de planaridad. Tiene un centro de inversión.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														

También es una estructura de tamaño mediano, con distancias muy parecidas a las de la conformación anterior:

$d_1/d_3$  4.056 Å

$d_2/d_4$  2.997 Å

$d_5$  4.819 Å

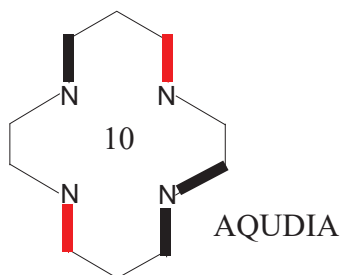
$d_6$  5.258 Å.

#### III.4.3.- MACROCICLOS CON TRES SUSTITUYENTES

Solo existe un macrociclo, AQUDIA, el cual lleva un sustituyente igual que el macrociclo AQUFEY,  $-\text{CH}_2\text{-CO-N-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ , y dos sustituyentes  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ :

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
AQUDIA	<b>C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S</b>	$-\text{CH}_2\text{-CO-N-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

Su estructura es diferente a las anteriores: **conformación 10:**



Es la primera que tiene un número impar de elementos de planaridad. Obviamente no tiene elementos de simetría.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														

Es una estructura de menor tamaño que las anteriores:

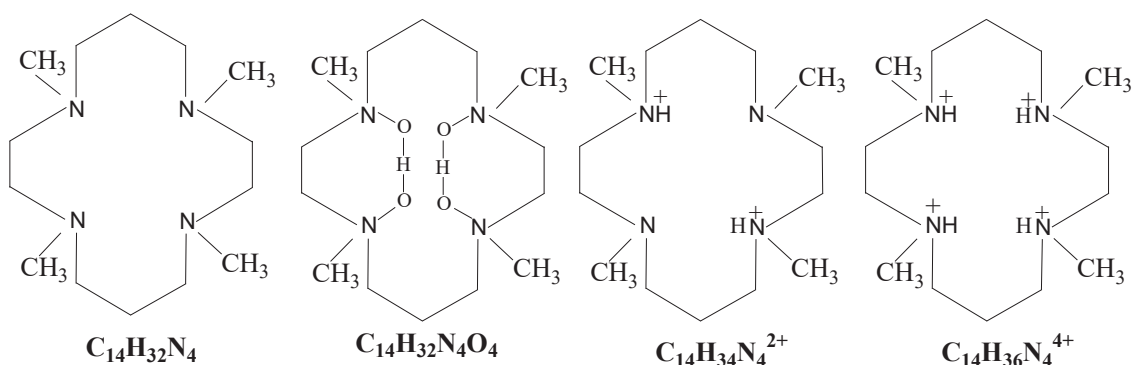
- 1 3.381 Å
- 2 2.897 Å
- 3 2.905 Å
- 4 3.083 Å
- 5 3.437 Å
- 6 4.382 Å.

#### III.4.4.- MACROCICLOS CON CUATRO SUSTITUYENTES

##### III.4.4.1.- Cuatro sustituyentes (-CH<sub>3</sub>)

En este macrociclo neutro cada átomo de nitrógeno está unido a un grupo metilo. En algunos casos presenta, además, sendos puentes –O–H–O– entre dos átomos de

nitrógeno. Hay también dos cationes, uno divalente y otro tetravalente. En la figura siguiente se muestran sus fórmulas y estructuras:



<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
LEPXOT(1)	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$	-CH <sub>3</sub>
LEPXOT(2)	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$	-CH <sub>3</sub>
XEGUL	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$	-CH <sub>3</sub>
YALNEE	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4^{+2}$	-CH <sub>3</sub>
YALNII	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4^{+2}$	-CH <sub>3</sub>
ZITQUO	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_4^{4+}$	-CH <sub>3</sub>
AXONIK	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$	-CH <sub>3</sub>
AXONUW	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4^{+2}$	-CH <sub>3</sub>
AXONOQ	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4^{+2}$	-CH <sub>3</sub>

Del macrociclo más simple,  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$ , hay tres compuestos, uno sin disolvente, de *refcode* LEPXOT, que presenta dos estructuras muy diferentes en la unidad asimétrica, y otro con disolvente, XEGGUL.

Del macrociclo con puentes internos hay un compuesto neutro,  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ , de *refcode* AXONIK, y uno catiónico,  $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4^{2+}$  (AXONOQ y AXONUW).

El macrociclo sin puentes presenta dos cationes, uno divalente de fórmula  $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4^{2+}$  (YALNEE y YALNII) y otro tetravalente,  $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_4^{4+}$  (ZITQUO).

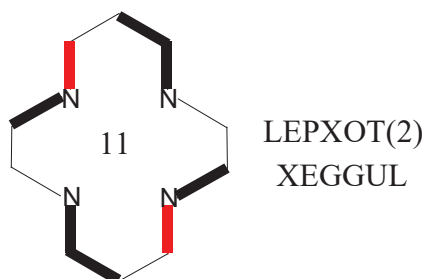
El estudio de la planaridad en su conjunto da los siguientes resultados:

- LEPXOT(1) se parece a la **conformación 3**.



Los valores de las medidas de los ángulos de torsión y de los enlaces N-N están en el rango de los valores medios para este tipo de macrociclo.

- LEPXOT(2) y XEGGUL no se parecen a ninguna de las anteriores: **conformación 11:**



Todos los ángulos de torsión que implican planaridad se alejan moderadamente de ésta a excepción de  $\tau_3$  y  $\tau_{10}$ . En ambos compuestos, los valores de los ángulos  $\tau_7$  y  $\tau_{14}$  están alrededor de los  $155^\circ$ . Ambas estructuras presentan un centro de inversión.

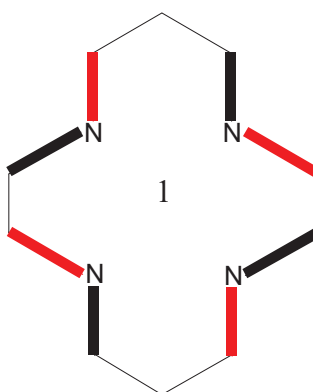
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														

Ambas estructuras son de gran tamaño. Las distancias N-N son:

	LEPXOT	XEGGUL
$d_1/d_3$	4.277	4.342
$d_2/d_4$	3.239	3.272
$d_5$	4.526	4.578
$d_6$	6.089	6.177

- YALNEE se parece a la **conformación 1**.

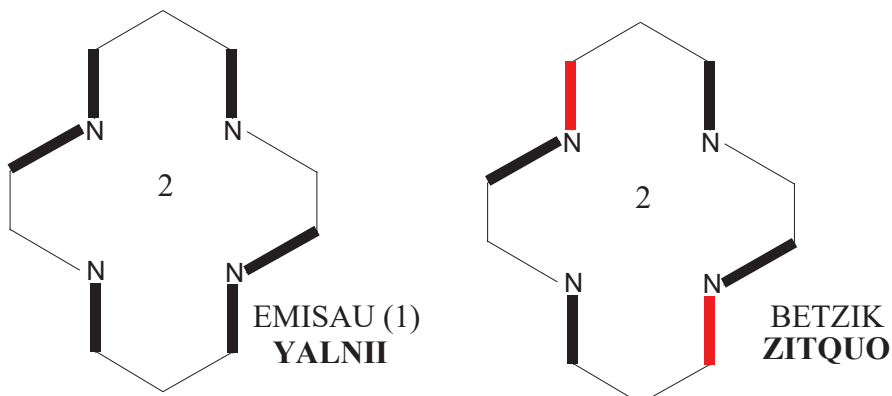
Los ángulos de torsión se alejan algo más de la planaridad que en los casos anteriores sobre todo para los ángulos 4, 7, 11 y 14. En la figura se observa esta situación:



La estructura tiene un centro de inversión y sus distancias N-N son similares a las aparecidas hasta ahora para este macrociclo.

- YALNII y ZITQUO se parecen a la **conformación 2**.

Como ocurría para los tres compuestos estudiados hasta ahora para este tipo de conformación hay una cierta gradación en los valores de los ángulos de torsión que implican planaridad. Así, la estructura de *refcode* YALNII tiene unos valores similares a la EMISAU (1) y la de *refcode* ZITQUO se parece a BETZIK:

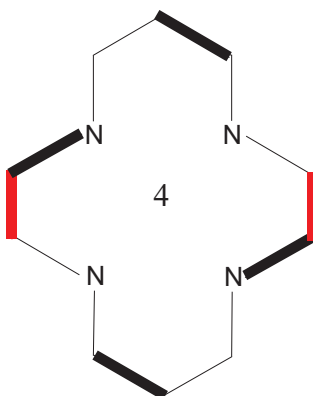


Los valores de las distancias N-N de los dos nuevos compuestos son muy diferentes entre sí. El compuesto de *refcode* ZITQUO tiene un valor intermedio entre EMISAU (1) y BETZIK. El de *refcode* YALNII es muy diferente a todos los demás. En la tabla siguiente se observa la gradación en estas distancias:

	YALNII	EMISAU (1)	ZITQUO	BETZIK	HAGMIL01 (2)
$d_1/d_3$	<b>2.911</b>	3.673	<b>3.814</b>	3.835	4.034
$d_2/d_4$	<b>3.147</b>	2.835	<b>3.183</b>	3.222	3.191
$d_5$	<b>4.030</b>	3.931	<b>4.702</b>	4.607	4.870
$d_6$	<b>4.464</b>	5.245	<b>5.220</b>	5.382	5.403

- AXONIK se parece a la **conformación 4**.

Los ángulos de torsión  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$  se alejan de la planaridad ya que sus valores, idénticos, rondan los  $157^\circ$ .

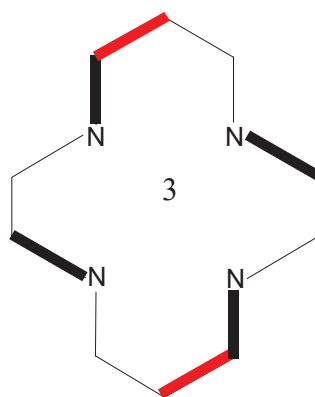


Las distancias N-N son similares a las de los compuestos de este tipo de conformación estudiados hasta ahora:

- $d_1/d_3$  **4.627** frente a  $4.465 \text{ \AA}$  ( $4.434 \rightarrow 4.485$ )
- $d_2/d_4$  **3.816** frente a  $3.803 \text{ \AA}$  ( $3.785 \rightarrow 3.839$ )
- $d_5$  **5.053** frente a  $5.091 \text{ \AA}$  ( $5.056 \rightarrow 5.134$ )
- $d_6$  **6.812** frente a  $6.532 \text{ \AA}$  ( $6.475 \rightarrow 6.620$ ).

- AXONOQ y AXONUW se parecen a la **conformación 3**.

Como sucedía con algunas estructuras de este tipo los ángulos de torsión  $\tau_1/\tau_8$  se alejan de la planaridad para ambos macrociclos:



Las distancias N-N en ambos compuestos son muy similares y están en el rango de los valores medios para todo el conjunto.

#### III.4.4.2.- Cuatro sustituyentes (-CH<sub>2</sub>-X)

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
NEWKUV	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4^{+2}$	-CH <sub>2</sub> -OH
VOBMUU	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$	-CH <sub>2</sub> -C-OH
IPUKAG	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$	-CH <sub>2</sub> -C-OH-C
RUKFIM	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$	-CH <sub>2</sub> -C-OH-C
TEXNEP	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$	-CH <sub>2</sub> -C-C-OH
GILXOP	$\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4^{+2}$	-CH <sub>2</sub> -C-SO <sub>2</sub> -Ph
WACKUG	$\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{Fe}_4$	-CH <sub>2</sub> -C-NH-C-ferroceno
ACUXIF	$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_8$	-CH <sub>2</sub> -Ph-CN
XAVZID	$\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_4$	-CH <sub>2</sub> -2-naftilo
GIZMUX	$\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Fe}_4$	-CH <sub>2</sub> -ferroceno
COMBAH	$\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{P}_4$	-CH <sub>2</sub> -PPh <sub>2</sub>
CUMBOB	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_8$	-CH <sub>2</sub> -PO <sub>2</sub> -Ph
MAXZER	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_4$	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>
MAXZAN	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4^{+2}$	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>
IXIZAQ	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4$	-CH <sub>2</sub> -Ph
IHAPAI	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$	-CH <sub>2</sub> -2-Py
IPUJAF	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$	-CH <sub>2</sub> -3-Py
WASTIU	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_8$	-CH <sub>2</sub> -4-Py

El estudio de la planaridad en su conjunto da los siguientes resultados:

- NEWKUV, VOBMUU, IPUKAG, RUKFIM, TEXNEP, GILXOP, WACKUG, ACUXIF, XAVZID, GIZMUX, COMBAH y CUMBOB se parecen a la **conformación 3**.

Todas las estructuras tienen un centro de inversión excepto la de *refcode* RUFKIM. Los ángulos de torsión que implican planaridad están próximos a 180° a excepción de RUFKIM en el que el ángulo de torsión  $\tau_{10}$  tiene un valor de 164° y el de *refcode* WACKUG que tiene un valor de 163° para los ángulos de torsión  $\tau_3$  y  $\tau_{10}$ .

Las distancias N-N son muy parecidas. En la tabla siguiente se recogen los valores para todas estas estructuras y su valor medio (en negrita los valores mínimos y máximos exceptuando los del compuesto RUFKIM):

	Distancias N-N (Å)			
<i>Refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
NEWKUV	<b>4.465</b>	<b>2.801</b>	4.942	5.580
VOBMUU	4.385	2.880	4.940	5.535
IPUKAG	4.426	2.894	5.015	5.547
RUFKIM	4.439 4.394	3.036 2.491	5.031	5.593
TEXNEP	4.355	2.901	5.017	5.440
GILXOP	<b>4.288</b>	2.943	4.900	5.486
WACKUG	4.352	2.898	<b>4.814</b>	5.613
ACUXIF	4.390	2.913	4.866	<b>5.642</b>
XAVZID	4.355	2.978	4.903	5.625
GIZMUX	4.306	2.948	<b>5.047</b>	<b>5.384</b>
COMBAH	4.308	<b>3.016</b>	4.894	5.600
CUMBOB	4.464	2.888	5.045	5.576
<b>Valor medio</b>	<b>4.372</b>	<b>2.915</b>	<b>4.944</b>	<b>5.512</b>

Comparando estos valores con los obtenidos anteriormente observamos pequeños vaivenes en algunas distancias: la  $d_2/d_4$  y la  $d_5$  son algo menores y la  $d_6$  algo mayor:

CIMWAX <i>et al.</i>	ALUPIH <i>et al.</i>
d <sub>1</sub> /d <sub>3</sub> <b>4.335</b> Å	d <sub>1</sub> /d <sub>3</sub> <b>4.281</b> Å
d <sub>2</sub> /d <sub>4</sub> <b>3.158</b> Å	d <sub>2</sub> /d <sub>4</sub> <b>3.165</b> Å
d <sub>5</sub> <b>5.276</b> Å	d <sub>5</sub> <b>5.200</b> Å
d <sub>6</sub> <b>5.445</b> Å	d <sub>6</sub> <b>5.445</b> Å

- MAXZER se parece a la **conformación 5**.

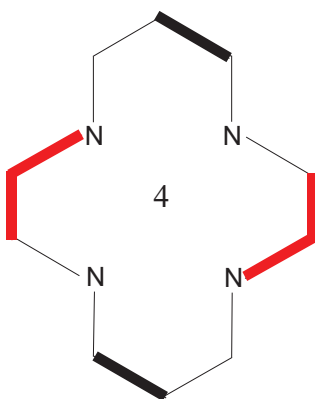
Es una estructura simétrica (tiene centro de inversión) de gran tamaño, como todas las encontradas hasta ahora para este grupo, con distancias N-N similares.

- MAXZAN se parece a la **conformación 2**.

Tiene un centro de inversión y las distancias N-N están en el rango de las estructuras de este tipo encontradas hasta ahora.

- IXIZAQ, IHAPAI, IPUJAF y WASTIU se parecen a la **conformación 4**.

En casi todas ellas, los valores de los ángulos de torsión que implican planaridad  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{12}$  y  $\tau_{13}$  son menores de  $165^\circ$ . Esta tendencia ya se evidenció en el compuesto de cuatro sustituyentes con puentes internos de *refcode* AXONIK (ángulos de torsión  $\tau_5$  y  $\tau_{10}$  con valores de  $157^\circ$ ).



Todas son de gran tamaño con distancias N-N similares a las de los compuestos de este tipo estudiados hasta el momento y presentan un centro de inversión a excepción de la de *refcode* IPUJAF.

## III.4.4.3.- Cuatro sustituyentes (distintos)

<i>Refcode</i>	Fórmula	Sustituyente
DUDLAP	$C_{26}H_{42}N_4P_2O_6$	2 -CH <sub>2</sub> -Ph 2 -CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub>
DUDPIB	$C_{20}H_{38}N_4P_2O_6$	2 -CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H -CH <sub>2</sub> -Ph -CH <sub>3</sub>
DUDPOH	$C_{14}H_{34}N_4P_2O_6$	2 -CH <sub>3</sub> 2 -CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H
IHSIC	$C_{14}H_{36}N_4P_2O_6^{+2}$	2 -CH <sub>3</sub> 2 -CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H

El estudio de la planaridad en su conjunto da los siguientes resultados:

- DUDPIB, DUDLAP Y DUDPOH se parecen a la **conformación 3**.

La estructura de *refcode* DUDPIB no tiene simetría en los sustituyentes. DUDLAP y DUDPOH tienen centro de inversión. Las distancias N-N son del orden de las encontradas hasta ahora para este tipo de conformación.

- IHSIC se parece a la **conformación 5**.

Es una estructura simétrica (tiene centro de inversión) de gran tamaño con valores de distancias N-N similares a los de los compuestos de este tipo aparecidos hasta ahora.

## III.4.4.4.- Ocho sustituyentes (2x4)

<i>refcode</i>	Fórmula	sustituyente
VIBPOL	$C_{26}H_{68}N_4Ga_4$	-Ga-(Me) <sub>3</sub> y -CH <sub>3</sub>
WOPXII	$C_{38}H_{92}N_4Ga_4$	-Ga-(Et) <sub>3</sub> y -CH <sub>3</sub>
FUSFOO	$C_{26}H_{68}N_4Al_4$	-Al-(Me) <sub>3</sub> y -CH <sub>3</sub>
WOPXOO	$C_{50}H_{116}N_4Ga_4$	-Ga-(iPr) <sub>3</sub> y -CH <sub>3</sub>
GUJBAO	$C_{26}H_{68}N_4In_4$	-In-(Me) <sub>3</sub> y -CH <sub>3</sub>

El estudio de la planaridad en su conjunto da los siguientes resultados:

- VIBPOL, WOPXII, FUSFOO, WOPXOO y GUJBAO se parecen a la **conformación 5**.

Nos encontramos en la misma situación que la descrita anteriormente para el compuesto de *refcode* IHISIC.

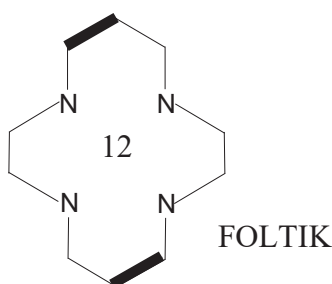
#### III.4.4.5.- Cuatro sustituyentes no carbonados

<i>refcode</i>	Fórmula	Sustituyente
ACUBOQ	$C_{14}H_{36}N_4P_4O_{12}$	-PO <sub>3</sub>
FOLTIK	$C_{10}H_{20}N_8O_4$	-NO
TETLIO	$C_{42}H_{48}N_{12}O_8$	-N=N- <i>p</i> -Ph-COOMe
TETLOU	$C_{38}H_{48}N_{12}$	-N=N- <i>p</i> -Ph-Me
XESRAO*	$C_{38}H_{44}N_8O_4$	-CONH-Ph

\* Grupo carbonilo

El estudio de la planaridad en su conjunto da los siguientes resultados:

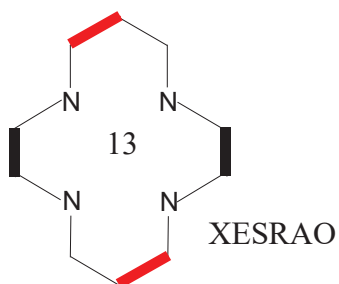
- FOLTIK no se parecen a ninguna de las anteriores: **conformación 12**:



Es la primera estructura que presenta dos ángulos de torsión que definen la planaridad. Tiene un centro de inversión y es de tamaño bastante grande.

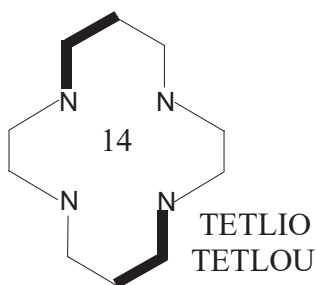


- XESRAO se parecen a ninguna de las anteriores: **conformación 13:**



Es una estructura simétrica, con centro de inversión. Los ángulos de torsión  $\tau_1$  y  $\tau_8$  tienen un valor de  $160^\circ$ . Es de tamaño bastante grande.

- TETLOU y TETLIO se parecen a ninguna de las anteriores: **conformación 14:**



Pese a que los 4 sustituyentes son idénticos no presentan elementos de simetría. Las distancias N-N son similares y corresponden a un macrociclo de tamaño mediano.

Los ángulos de torsión de estos nuevos tipos de conformación se resumen en la siguiente tabla global:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														

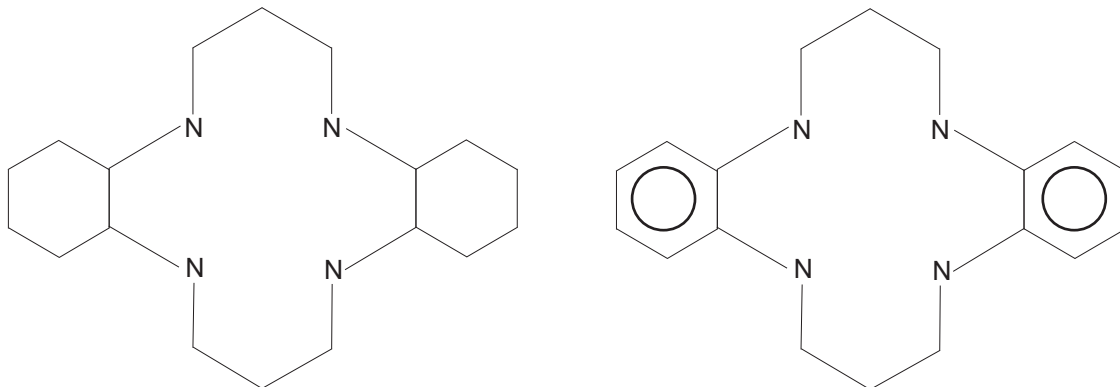
- ACUBOQ se parece a la **conformación 5**.

Es de gran tamaño, tiene un centro de inversión y las distancias son similares a las de los compuestos de este grupo.

### III.5.- ESTUDIO DEL MACROCICLO CON CICLOHEXILO Y FENILO

Se trata de otro tipo de macrociclo en el que los ángulos de torsión  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$  se ven afectados por la presencia de un enlace a ciclohexano o a fenilo.

En la figura siguiente se recoge un esquema de estos nuevos macrociclos:



#### III.5.1.- EL MACROCICLO CON CICLOHEXILO

Hay 10 macrociclos de este tipo, cuyo *refcode* y fórmula son:

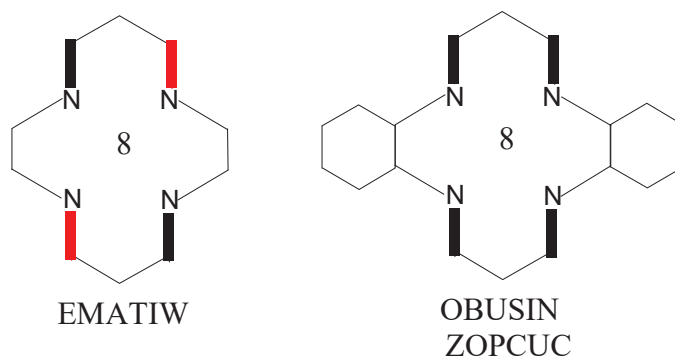
<i>refcode</i>	Fórmula	Sustituyente
AXUHEG	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4^{+2}$	2 -CH <sub>3</sub> en C1 y C6
DIXWUC	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_6$	2 -CH <sub>2</sub> -m-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N en N1 y N3
EVOHED	$\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_4^+$	2 -CH <sub>3</sub> 3n C1 y C6
HUNLEH	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4$	2 -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> en C2 y C7
<b>OBUSIN</b>	<b><math>\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4</math></b>	4 -CH <sub>3</sub> en C1, C3, C6 y C8
OCOSSE	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$	2-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH en N1 y N3
REBFUA	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4$	2 -CH <sub>3</sub> en C3 y C8 2 -CH <sub>2</sub> -fenilo en N1 y N3
RILFEX	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_2$	2 -CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> en N1 y N3
WEQHUV	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2^{+2}$	2 -CH <sub>2</sub> COOH en N1 y N3 2 -CH <sub>3</sub> C3 y C8
<b>ZOPCUC</b>	<b><math>\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4</math></b>	4 -CH <sub>3</sub> en C1,C3,C6 y C8

Las estructuras más simples son las dos que solo llevan 4 grupos metilo sobre átomos de carbono: OBUSIN y ZOPCUC,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4$ . Los restantes tienen más sustituyentes, algunos sobre átomos de nitrógeno.

El estudio de planaridad de estas estructuras da los siguientes resultados:

- Estas dos estructuras, no simétricas, presentan solo 4 ángulos de torsión y son del tipo **conformación 8**, cuyo único representante hasta ahora, el compuesto de

*refcode* EMATIW (con centro de inversión), tiene dos ángulos que se alejan de la planaridad. En la figura siguiente se observa este aspecto:

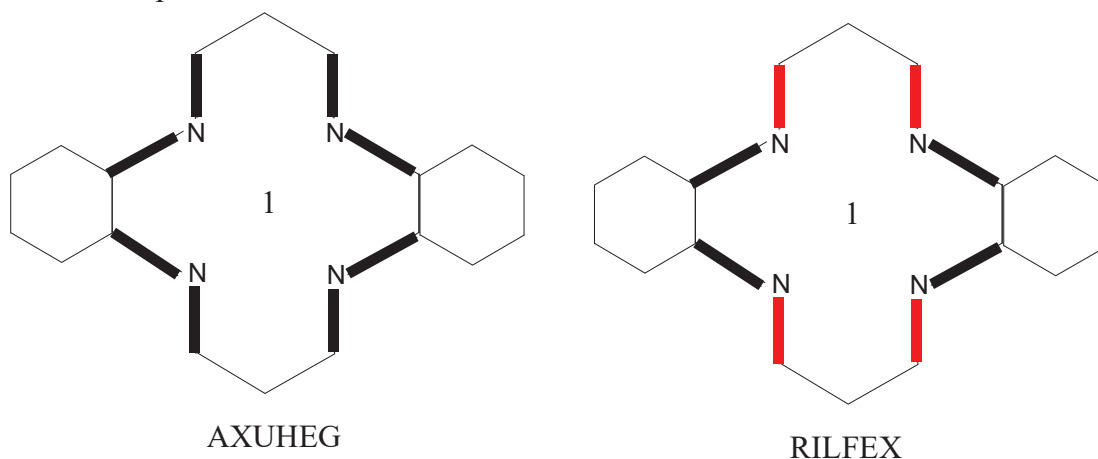


Los ángulos de torsión  $\tau_1$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  son muy diferentes para la pareja OBUSIN/ZOPCUC respecto a los de EMATIW.

Las distancias N-N para ambas son muy similares presentando la peculiaridad de que las cuatro primeras son prácticamente iguales y de valor 2.4 Å. Estos valores son muy diferentes a los de la estructura EMATIW.

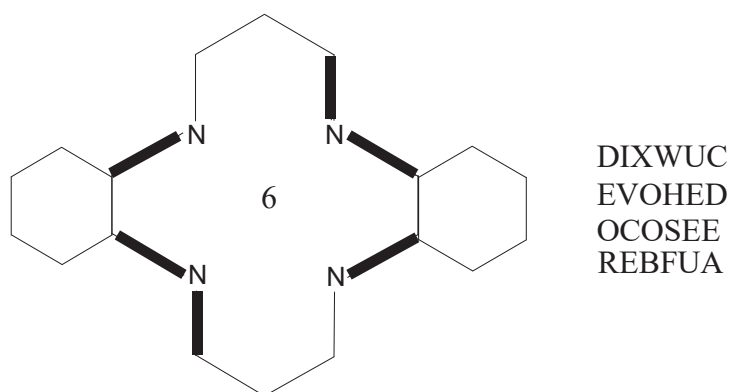
Estas diferencias nos permiten sugerir que este grupo se pueda dividir, de momento, en dos subgrupos.

- Los macrociclos AXUHEG y RILFEX son del tipo **conformación 1** y tienen un centro de inversión. Los ángulos de torsión  $\tau_3$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_{10}$  y  $\tau_{14}$  de RILFEX se desvían de la planaridad:



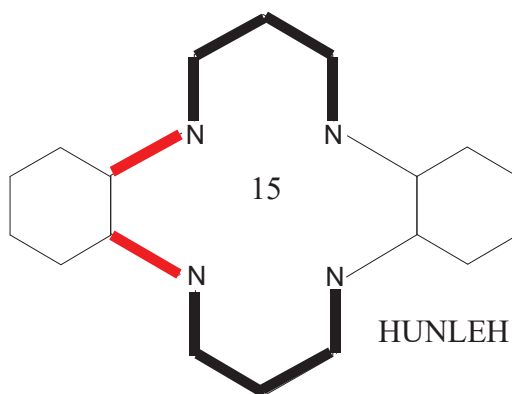
Los valores de las distancias N-N están en la media de este tipo de macrociclos.

- Los macrociclos de *refcode* DIXWUC, EVOHED, OCOSEE y REBFUA, todas con centro de inversión excepto EVOHED, son del tipo **conformación 6**, y sus distancias N-N están en el promedio de las restantes estructuras de este grupo con pequeñas discrepancias:



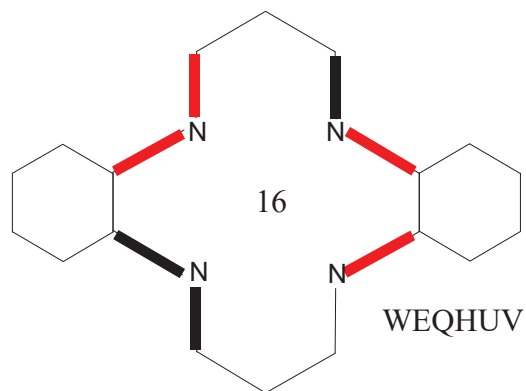
- Para los compuestos de *refcode* HUNLEH y WEQHUV aparecen nuevas conformaciones.

La primera de ellas, **conformación 15**, corresponde al compuesto de *refcode* HUNLEH, estructura sin simetría que presenta planaridad en la mayoría de los ángulos de torsión. Los valores de los ángulos  $\tau_4$  y  $\tau_6$  es de  $136^\circ$  y solo presentan valores bajos los ángulos  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$ , como ocurre a lo largo de toda la serie debido a la presencia de los dos anillos de ciclohexano:



La estructura es pequeña y las 4 primeras distancias N-N son iguales; las 2 distancias de las diagonales también son muy parecidas.

La segunda, **conformación 16**, corresponde al compuesto de *refcode* WEQHUV, estructura sin simetría que presenta número impar de ángulos que implican la planaridad como ya sucedió anteriormente con la **conformación 10**. Los valores de los ángulos  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{13}$  y  $\tau_{14}$  se alejan de la planaridad:

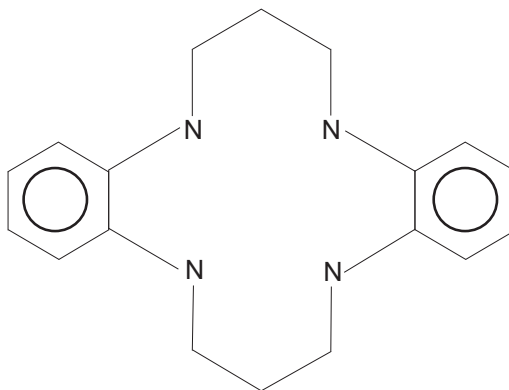


Se trata de una estructura de tamaño mediano en la que las distancias N-N  $d_1/d_3$  son mayores que las  $d_2/d_4$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														
16														

### III.5.2.- EL MACROCICLO CON FENILO

Este macrociclo debe ser muy diferente al anterior ya que el anillo bencénico aportará más rigidez que el de ciclohexano y los ángulos de torsión  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$ , al contrario que en éste, estarán cerca de la planaridad:



Hay un total de 15 compuestos. Uno de ellos, de *refcode* GAGVAL, es un macrociclo neutro que no lleva sustituyente alguno por lo que su fórmula  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$  nos sirve de referente para hacernos una idea de los sustituyentes que presentan los macrociclos restantes.

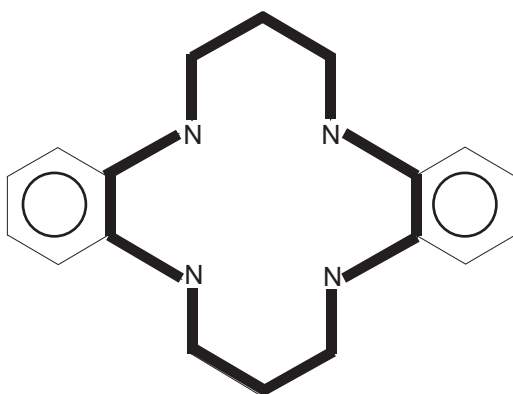
En la tabla siguiente se recogen los *refcode* y la fórmula de todos ellos:

<i>refcode</i>	Fórmula	Sustituyente
ATAWUO	$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_4^+$	punte $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{O}=\text{C}-$ sobre C2 y C7
CEXXUY	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4$	4 $-\text{CH}_3$ sobre átomos de N
DETZAD01	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$	2 $-\text{CO}-\text{Ph}$ en C2 y C7
EFIBIF	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6$	2 $-\text{CO}-\text{Ph}$ en C2 y C7
EFIBOL	$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	punte $-\text{C}=\text{O}-\text{Ph} \cdots \text{Ph}-\text{O}=\text{C}-$ entre C2 y C7
<b>GAGVAL</b>	<b><math>\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4</math></b>	
HTMDEC	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$	4 $-\text{CH}_3$ en C1, C3, C6 y C8
JOFOOV	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$	4 $-\text{CH}_3$ en C1, C3, C6 y C8
MEFMAL	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$	4 $-\text{CH}_3$ en C1, C3, C6 y C8
SOBVUA	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$	4 $-\text{CH}_3$ en C1, C3, C6 y C8
TUJLOZ	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4^{+2}$	4 $-\text{CH}_3$ en C1, C3, C6 y C8
TUJLUF	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4$	2 $-\text{Ph}$ en C3 y C6 2- $\text{CH}_3$ en C1 y C8

VIWZOQ	$C_{54}H_{64}N_4O_4$	2 -Ph en C6 y C6 2 -CH <sub>3</sub> en C1 y C8 2 -CO <sub>2</sub> - en C2 y C7
XAVZAW	$C_{44}H_{38}N_4O_4$	punte -C=O...O=C- entre C2 y C7 4- CH <sub>3</sub> en C1, C3, C6 y C8
YENQUD	$C_{22}H_{26}N_4^{+2}$	4 -CH <sub>3</sub> en C1, C3, C6 y C8

Los resultados del estudio de la planaridad son muy diferentes a lo abordado hasta ahora:

- completamente planas, con ángulos de torsión próximos a 0° o a 180°:



ATAWUO casi plana

GAGVAL completamente plana

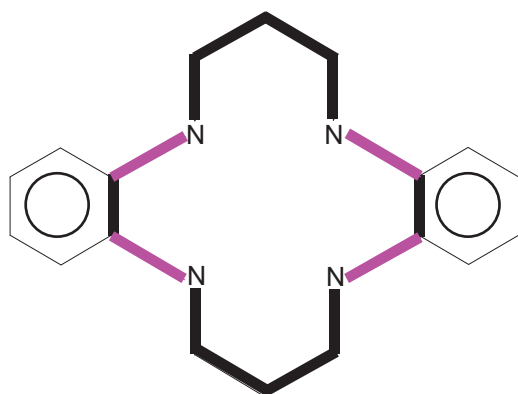
JOFBOV completamente plana

Solo es simétrica la estructura de *refcode* JOFBOV, que presenta un centro de inversión. Las tres son de pequeño tamaño y sus distancias N-N son muy similares:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
ATAWUO	2.777	2.681	2.731	2.688	3.810	3.879
GAGVAL	2.795	2.670	2.788	2.674	3.791	3.936
JOFBOV	2.753	2.675	2.753	2.675	3.766	3.910
Valor medio	<b>2.775</b>	<b>2.675</b>	<b>2.757</b>	<b>2.679</b>	<b>3.789</b>	<b>3.908</b>



- cuatro ángulos de torsión comprendidos entre 135-165°:



~ 165° DETZAD01; EFIBIF

~ 160° EFIBOL

~ 145-150° TUJLUF; XAVZAW

~ 140° HTMDEC; VIWZOQ

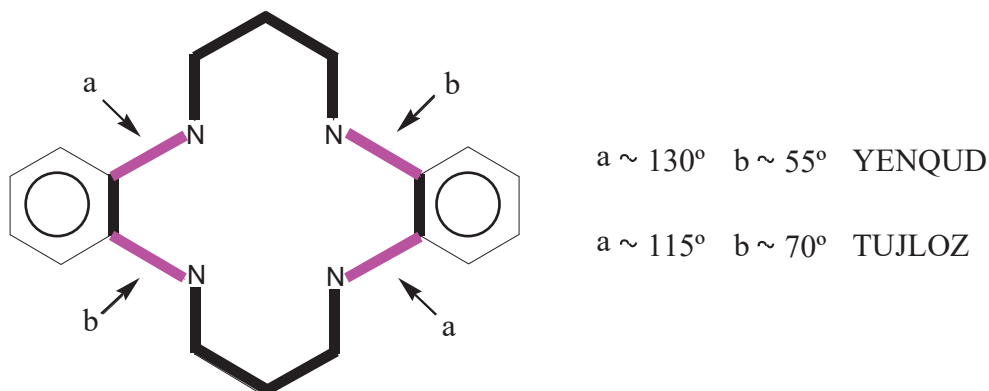
~ 135° MEFMAL; SOBVUA

Es la opción más abundante, 9 conformaciones de un total de 15.

Solo son simétricas las tres primeras, que presentan un centro de inversión y son casi planas. La planaridad total va disminuyendo progresivamente por el descenso del valor de los ángulos de torsión  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$ . Todas son de pequeño tamaño y sus distancias N-N son muy similares:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
DETZAD01	2.745	2.701	2.745	2.701	3.860	3.842
EFIBIF	2.744	2.704	2.744	2.704	3.720	3.981
EFIBOL	2.697	2.680	2.697	2.680	3.609	3.985
HTMDEC	2.685	2.713	2.676	2.700	3.868	3.749
MEFMAL	2.699	2.701	2.652	2.699	3.686	3.910
SOBVUA	2.644	2.698	2.612	2.695	3.762	3.769
TUJLUF	2.644	2.613	2.629	2.661	3.655	3.799
VIWZOQ	2.550	2.626	2.558	2.699	3.681	3.697
XAVZAW	2.610	2.701	2.628	2.698	3.667	3.853
Valor medio	<b>2.669</b>	<b>2.682</b>	<b>2.660</b>	<b>2.693</b>	<b>3.723</b>	<b>3.843</b>

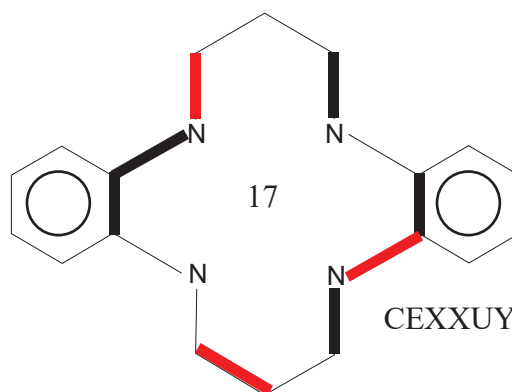
- cuatro ángulos de torsión comprendidos entre 55-130° y 70-115° :



No presentan simetría y no son planas. La estructura de *refcode* YENQUD está muy deformada (parece un “ocho”, 8). Sus distancias N-N son muy similares entre sí y muy distintas a las de los compuestos anteriores. Son macrociclos de gran tamaño:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
YENQUD	4.769	2.871	4.719	2.866	4.345	6.339
TUILOZ	4.706	2.836	4.722	2.851	4.729	6.094

- ocho ángulos de torsión planos:



La única estructura, de *refcode* CEXXUY, es una distribución que no había aparecido hasta ahora: **conformación 17**. No tiene elementos de simetría y su tamaño es intermedio respecto al de los macrociclos estudiados en este grupo, con las siguientes distancias N-N:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
CEXXUY	3.900	2.845	4.149	2.856	3.903	5.768

Las distancias medias de este macrociclo con benceno adosado para los dos primeros grupos de estructuras son:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
3	Planas	2.775	2.675	2.757	2.679	3.789	3.908
9	Casi planas	2.669	2.682	2.660	2.693	3.723	3.843

Los valores son algo diferentes en algunas de las distancias. El valor medio ponderado para el macrociclo es:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
Macrociclo benceno adosado	<b>2.696</b>	<b>2.680</b>	<b>2.684</b>	<b>2.690</b>	<b>3.740</b>	<b>3.859</b>

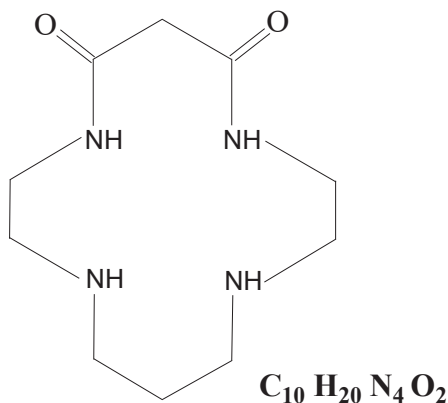
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														
16														
17														

De estos resultados cabe destacar los siguientes hechos:

- Hay macrociclos planos o casi planos cuando todos los ángulos de torsión son próximos a  $0^\circ$  o a  $180^\circ$ . La planaridad disminuye claramente al variar el valor de los ángulos de torsión.
- No hay tendencia alguna a obtener resultados coherentes desde el punto de vista químico: el doble anillo bencénico influye más que cualquier otro aspecto. Los sustituyentes no influyen, y los pocos macrociclos catiónicos no dan diferencias significativas.

### III.6.- EL MACROCICLO ESTUDIADO EN EL “TUTORIAL”

Como hemos estudiado anteriormente en este grupo se incluyen aquellos compuestos que tienen la estructura básica del macrociclo y además contienen dos grupos carbonilo como se observa en la figura:



Hay 4 macrociclos:

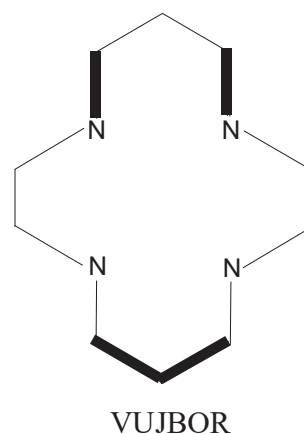
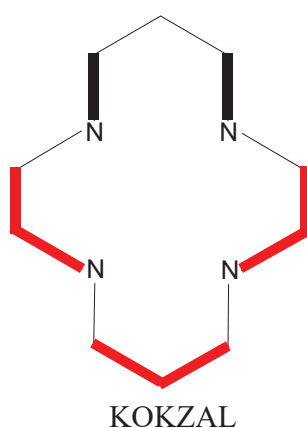
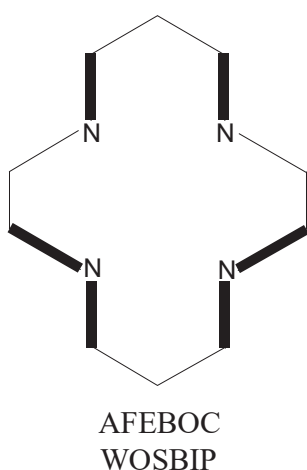
AFEBOC,  $C_{10}H_{20}N_4O_2$

KOKZAL,  $C_{22}H_{38}N_4O_5$

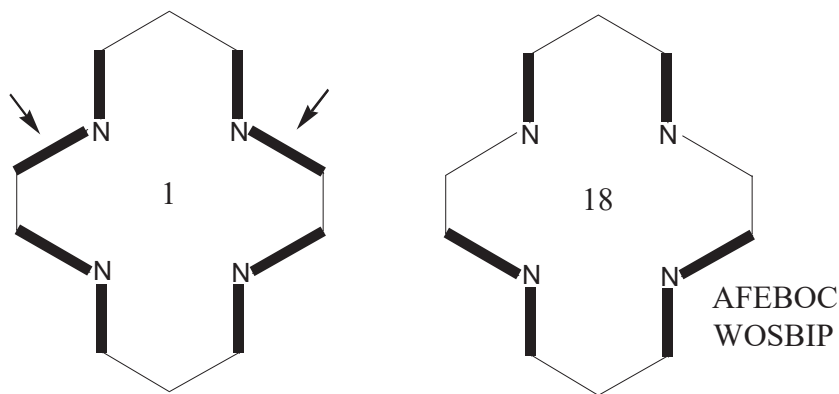
VUJBOR,  $C_{10}H_{22}N_4O_2^{2+}$

WOSBIP,  $C_{10}H_{21}N_4O_2^+$

Los resultados del estudio de planaridad fueron:



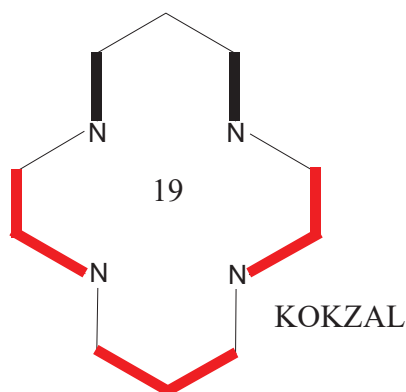
- El macrociclo de *refcode* AFEBOC tiene una estructura similar a la **conformación 1** con los ángulos de torsión  $\tau_4$  y  $\tau_{13}$  alejados de la planaridad (ambos  $143^\circ$ ), situación que se hace más patente en el caso de WOSBIP ( $126$  y  $114^\circ$ ). Por ello, proponemos un nuevo grupo, **conformación 18**:



Esta nueva distribución se ve corroborada por el mayor tamaño de los dos macrociclos de la **conformación 18** respecto a los de la **conformación 1**.

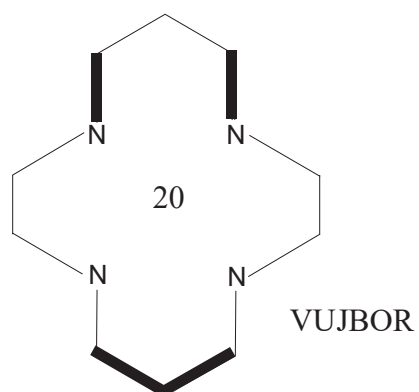
Las dos estructuras no presentan simetría.

- La planaridad que presenta la estructura del macrociclo de *refcode* KOKZAL tampoco ha aparecido hasta ahora por lo que formamos un nuevo grupo: **conformación 19**:



Es una estructura sin simetría con distancias N-N diferentes a las de los dos macrociclos anteriores.

- La última estructura de este grupo, de *refcode* VUJBOR, tampoco ha aparecido hasta ahora, **conformación 20**:

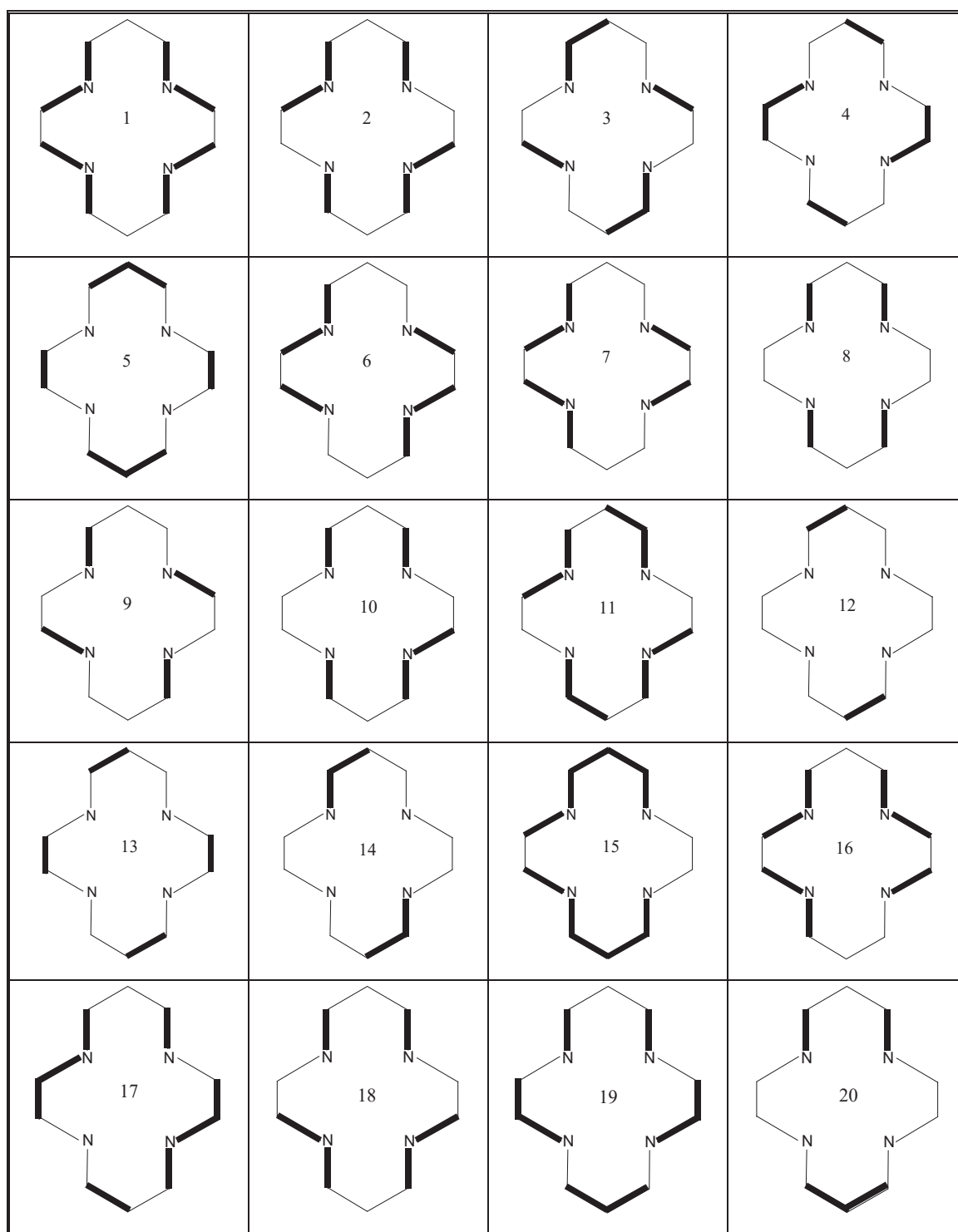


Es una estructura que no presenta simetría y de tamaño diferente a las anteriores.  
Las distancias N-N recogidas en la tabla siguiente lo corroboran:

	AFEBOC	WOSBIP	KOKZAL	VUJBOR
d <sub>1</sub>	3.592	3.736	4.305	3.941
d <sub>2</sub>	2.928	2.922	2.783	3.162
d <sub>3</sub>	2.967	2.870	3.055	4.951
d <sub>4</sub>	2.928	2.995	2.773	3.049
d <sub>5</sub>	4.385	4.327	4.435	5.218
d <sub>6</sub>	4.385	4.485	4.470	5.368

	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$	$\tau_7$	$\tau_8$	$\tau_9$	$\tau_{10}$	$\tau_{11}$	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{14}$
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														
16														
17														
18														
19														
20														







# CAPÍTULO IV



#### **IV.1.- EL MACROCICLO 1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADECANO COM- PLEJADO**

Vamos a estudiar el efecto sobre el macrociclo al complejarse éste con los metales níquel, paladio y platino.

El número de complejos encontrados es:

- 954 de níquel
- 34 de paladio
- 17 de platino

Para hacer más operativo el trabajo no utilizaremos todos los datos de los complejos de níquel sino solo aquellos que nos permitan hacer un estudio paralelo al de las estructuras encontradas para el macrociclo libre. En el caso de los complejos de paladio y platino los usaremos todos y compararemos los resultados obtenidos con los correspondientes complejos de níquel.

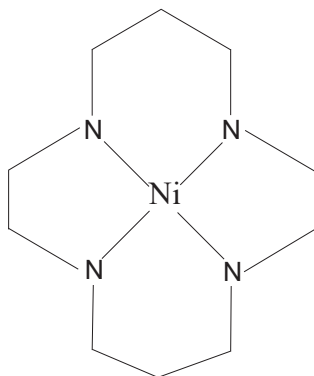
##### **IV.1.1.- COMPLEJOS DE NÍQUEL**

Manteniendo el esquema de trabajo utilizado para el estudio del macrociclo sin complejar comenzaremos con los complejos de níquel formados con el macrociclo sin sustituyentes, continuaremos con los del macrociclo con grupos ciclohexilo en las posiciones  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$  y terminaremos con los del macrociclo fenilo en las mismas posiciones.

Los complejos de níquel empleados en el Tutorial (lleva sendos grupos carbonilo) se volverán a abordar junto con los de paladio y platino al final de todo este estudio.

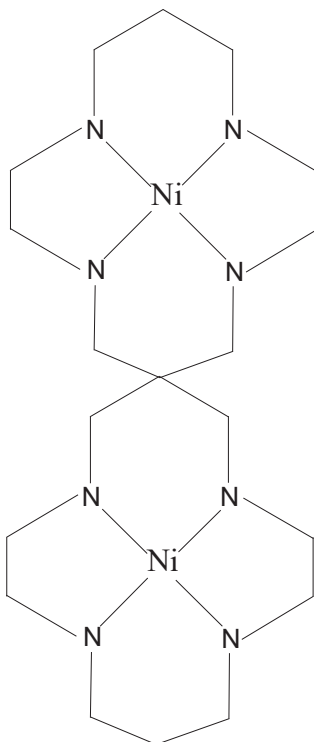
##### **IV.1.1.1- Complejos de níquel con el macrociclo sin sustituyentes**

Vamos a estudiar todos los complejos de níquel con el ligando macrociclo como aparece en el esquema:



Son un total de 23 estructuras, la mayoría de ellas divalentes con muy diversos aniones entre los que destacan el  $\text{ClO}_4^-$  y el  $\text{Cl}^-$  entre otros, presentando 16 de ellas un elemento de simetría que en todos los casos es un centro de inversión. En lo referente a la coordinación del átomo:

- hay 11 estructuras con níquel tetracoordinado
- hay 9 estructuras con níquel hexacoordinado
- hay un complejo, de *refcode* FEHYEW, formado por dos macrociclos unidos por C2 de uno y C7 de otro, como se observa en el esquema:



Los dos átomos de níquel son divalentes y tetracoordinados siendo el  $\text{ClO}_4^-$  el anión.

Hay 2 complejos que presentan más de un macrociclo diferente en la unidad asimétrica:

- el de *refcode* HAYDUH tiene 2 macrociclos con átomos de níquel divalentes, uno tetra- y el otro hexacoordinado. El anión es  $\text{C}_{12}\text{O}_{24}\text{Cr}_2^{4-}$ .
- el de *refcode* BIMQOD tiene 3 macrociclos, 2 de ellos muy parecidos, divalentes, unidos por 2 puentes  $\text{SH}^-$ , y un tercero, neutro. Todos son hexacoordinados. El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .

Para hacer el estudio más sencillo vamos a separar al conjunto en 3 grupos, según el átomo de níquel esté tetra-, penta- o hexacoordinado.

Tetracoordinados, todos con fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$ :

BEWZOT

CAFHUM, simétrica

EHEQEN, simétrica

FAGWAL, simétrica

FISKEX

JISDOF, simétrica

JIZTUH, simétrica

KANXED

LIDVUQ

MAFRIV, simétrica

YOFKIO, simétrica

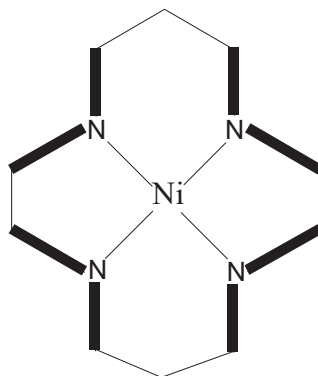
HAYDUH, simétrica

FEHYEW(1) + FEHYEW(2),  $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Ni}_2^{4+}$ :

Las distancias N-N y sus valores medios se recogen en la tabla siguiente:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BEWZOT	2.797	2.655	2.832	2.649	3.866	3.868
CAFHUM	2.839	2.672	2.839	2.672	3.880	3.918
EHEQEN	2.837	2.612	2.837	<b>2.612</b>	3.803	3.910
FAGWAL	<b>2.722</b>	<b>2.742</b>	<b>2.722</b>	<b>2.742</b>	3.828	<b>3.828</b>
FISKED	2.850	2.672	2.865	2.658	3.878	3.936
JISDOF	<b>2.933</b>	2.735	<b>2.933</b>	2.735	<b>4.009</b>	<b>4.011</b>
JIZTUH	2.849	2.632	2.849	2.632	3.870	3.888
KANXED	2.789	2.640	2.789	2.640	3.825	3.854
LIDVUQ	2.762	<b>2.532</b>	2.761	2.628	<b>3.757</b>	3.800
MAFRIV	2.808	2.684	2.808	2.684	3.854	3.915
YOFKIO	2.815	2.683	2.815	2.683	3.888	3.890
HAYDUH	2.811	2.654	2.811	2.654	3.865	3.868
FEHYEW(1)	2.821	2.677	2.824	2.694	3.899	3.904
FEHYEW(2)	2.811	2.652	2.825	2.642	3.862	3.881
Valor medio	<b>2.817</b>	<b>2.660</b>	<b>2.822</b>	<b>2.666</b>	<b>3.863</b>	<b>3.891</b>

Respecto a la planaridad todas, sin excepción son del tipo **macrociclo 1**:



Hexacoordinados:

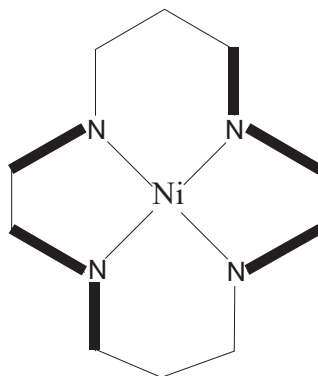
COMVEF,  $C_{10}H_{24}N_6O_6Ni$ , simétrica  
 DEFKAA,  $C_{12}H_{24}N_6S_2Ni^+$   
 FAFLUV,  $C_{10}H_{24}N_4O_8S_2Ni^{2-}$ , simétrica  
 FAGVUE,  $C_{10}H_{28}N_4O_2Ni^{2+}$   
 GUTWOH,  $C_{14}H_{36}N_4O_2S_2Ni^{2+}$ , simétrica  
 GUYNET,  $C_{24}H_{34}N_4O_8Ni$ , simétrica  
 JUXYAC,  $C_{10}H_{24}N_7Ni^+$   
 MAFRER,  $C_{10}H_{30}N_6Ni^{2+}$ , simétrica  
 SASPAD,  $C_{10}H_{24}N_4Br_2Ni^{2+}$   
 HAYDUH,  $C_{10}H_{28}N_4O_2Ni^{2+}$ , simétrica  
 BIMQOD(1),  $C_{10}H_{26}N_4S_2Ni^{2+}$ , simétrica  
 BIMQOD(2),  $C_{20}H_{50}N_8S_2Ni^{2+}$ , simétricas.

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
COMVEF	3.032	2.776	3.032	2.776	4.102	4.120
DEFKAA	2.877	<b>2.697</b>	<b>2.877</b>	2.697	3.950	3.957
FAFLUV	3.037	2.819	3.037	<b>2.819</b>	<b>4.138</b>	4.149
FAGVUE	<b>3.044</b>	2.795	3.039	2.804	3.193	<b>4.210</b>
GUTWOH	2.995	2.783	2.995	2.783	4.080	4.097
GUYNET	3.039	2.796	3.039	2.796	4.129	4.130
JUXYAC	3.014	<b>2.839</b>	3.016	2.792	4.118	4.132
MAFRER	3.042	2.789	<b>3.042</b>	2.789	4.126	4.127
SASPAD	<b>2.863</b>	2.705	2.883	<b>2.691</b>	3.934	<b>3.949</b>
HAYDUH	3.039	2.806	3.039	2.806	4.130	4.142
BIMQOD(1)	2.962	2.805	2.962	2.805	<b>3.140</b>	4.206
BIMQOD(2)	3.028	2.804	3.028	2.804	4.127	4.127
Valor medio	<b>2.998</b>	<b>2.785</b>	<b>2.999</b>	<b>2.780</b>	<b>3.931</b>	<b>4.112</b>

Los valores medios son mayores que en los macrociclos tetracoordinados.

Respecto a la planaridad, todas las estructuras son del tipo **macrociclo 1** (como todas las tetracoordinadas) a excepción del compuesto de *refcode* FAGVUE y del macrociclo (1) de BIMQOD, ambos del tipo **macrociclo 6**:

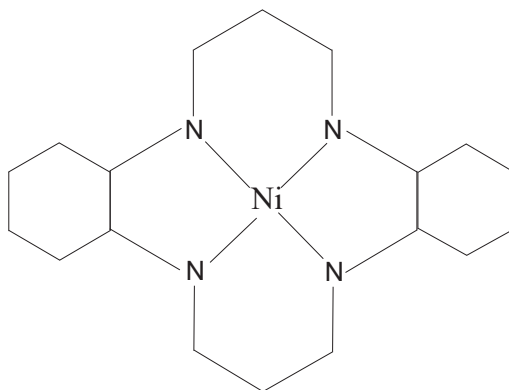




#### IV.1.1.2.- Complejos de níquel con el macrociclo con ciclohexano adosado

Hay un total de 17 complejos de níquel con este macrociclo ya estudiado sin complejar. No hay compuestos de paladio y platino por lo que no se podrá establecer comparaciones.

El esquema del complejo formado es:



Hay 10 complejos tetracoordinados, todos ellos catiónicos divalentes y 7 complejos hexacoordinados, 6 de ellos neutros y 1 divalente (de *refcode* BAQCUR) con cloruro como anión.

Los 10 complejos tetracoordinados tienen los siguientes *refcode*, fórmula, sustituyentes, simetría y anión:

<i>refcode</i>	Fórmula	Sustituyentes, simetría y anión (solvato)
KIMWEI	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	Sin sustituyentes, 2 $\text{Cl}^-$
VOVVIL	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	Sin sustituyentes, 2 $\text{NO}_3^-$
RUSZOU	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, 2 $\text{ClO}_4^-$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )
WENLUW	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, simétrica ( $C_i$ ), 2 $\text{ClO}_4^-$
TISCUT	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C3 y C8, 2 $\text{ClO}_4^-$

BICWIU	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, simétrica ( $C_i$ ), 2 HO-COO <sup>-</sup>
ILUDOI	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C3 y C8, simétrica ( $C_i$ ), 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
TEHTAB	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, simétrica ( $C_i$ ), 2 Cl <sup>-</sup> (2 H <sub>2</sub> O)
UNIKIL	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, simétrica ( $C_i$ ), 2 C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> (2 H <sub>2</sub> O)
ZOPCOW	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$	-CH <sub>3</sub> en C1 y C6, sim. ( $C_i$ ) 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (3 H <sub>2</sub> O) (2 CH <sub>4</sub> O)

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
KIMWEI	2.747	2.683	2.762	2.690	3.806	3.838
VOVVIL	2.655	2.675	2.871	2.681	3.841	3.852
RUSZOU	<b>2.550</b>	<b>2.804</b>	<b>2.598</b>	<b>2.828</b>	<b>3.759</b>	<b>3.807</b>
WENLUW	2.836	<b>2.546</b>	2.836	<b>2.546</b>	3.776	3.847
TISCUT	2.796	2.618	2.786	2.588	3.786	3.832
BICWIU	2.859	2.669	2.859	2.669	3.894	3.929
ILUDOI	2.840	2.655	2.840	2.655	3.856	3.919
TEHTAB	2.850	2.656	2.850	2.656	3.882	3.909
UNIKIL	<b>2.877</b>	2.706	<b>2.877</b>	2.706	<b>3.930</b>	<b>3.970</b>
ZOPCOW	2.758	2.670	2.758	2.670	3.799	3.849
Valor medio	<b>2.777</b>	<b>2.668</b>	<b>2.804</b>	<b>2.669</b>	<b>3.833</b>	<b>3.875</b>

De los 7 complejos hexacoordinados 6 son neutros siendo la excepción el de *refcode* BAQCUR. Todas ellas presentan un centro de inversión salvo la de *refcode* BAQDEC. Todas, sin excepción, presentan un sustituyente metilo en C3 y C8. Los datos más significativos figuran en la siguiente tabla:

<i>refcode</i>	Fórmula	(solvato) y grupos unidos a níquel
BAQCUR	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}^{4+}$	2 Cl <sup>-</sup> , 2 -OH <sub>2</sub>
BAQDAY	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}$	(2 H <sub>2</sub> O), 2 -O-N-O
BAQDEC	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ni}$	2 -N-C-O
BICWEQ	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}$	2 -O-COOH
OROGIM	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni}$	2 -O-CO <sup>----</sup>
VAQPAE	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{Ni}$	2 -N-N-N
VAQPEI	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$	2 -N-C-S

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BAQCUR	3.078	2.758	3.078	2.758	4.107	<b>4.159</b>
BAQDAY	3.075	2.784	3.075	2.784	4.114	4.183
BAQDEC	<b>3.067</b>	<b>2.732</b>	<b>3.143</b>	<b>2.841</b>	4.143	4.199
BICWEQ	<b>3.113</b>	2.779	3.113	2.779	4.151	4.195
OROGIM	3.071	2.756	<b>3.071</b>	<b>2.756</b>	<b>4.086</b>	4.166
VAQPAE	3.092	<b>2.799</b>	3.092	2.799	4.144	<b>4.197</b>
VAQPEI	3.098	2.785	3.098	2.785	<b>4.161</b>	4.171
Valor medio	<b>3.085</b>	<b>2.770</b>	<b>3.096</b>	<b>2.786</b>	<b>4.111</b>	<b>4.181</b>

Todas las distancias son muy parecidas.

Los valores medios para los compuestos de este tipo tetra- y hexacoordinados son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
Tetra-	2.777	2.668	2.804	2.669	3.833	3.875
Hexa-	3.085	2.770	3.096	2.786	4.111	4.181

Las distancias promedio de los complejos hexacoordinados son mayores que las de los tetracoordinados.

En cuanto a la planaridad, los resultados son:

-- complejos tetracoordinados:

- **conformación 1:** BICWIU, ILUDOI, TEHTAB, TISCUT ( $\tau_{13} \rightarrow 135^\circ$ ) y UNIKIL.
- conformación 2: KIMWEI.
- conformación 8: ZOPCOW.
- conformación 9: WENLUW.
- conformación 18: VOVVIL.
- El compuesto de *refcode* RUSZOU presenta una conformación que no está entre las 20 encontradas para el macrociclo sin complejar.

-- complejos hexacoordinados:

- **conformación 1:** BAQCUR, BAQDAY, BAQDEC, BICWEQ, OROGIM, VAQPAE y VAQPEI.

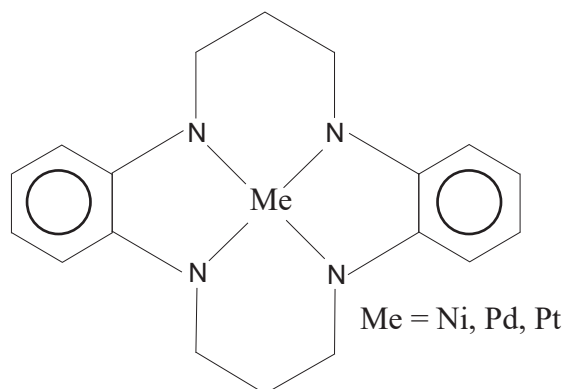
Estos resultados permiten sugerir que la mayoría de los compuestos complejados tetra- y hexacoordinados son del tipo **conformación 1**.

#### IV.1.1.3.- Complejos de níquel con el macrociclo con benceno adosado

Hay un total de 43 complejos de níquel con este macrociclo ya estudiado sin complejar.

Solo aparece un complejo de paladio, el de *refcode* TAZAPD, y 2 de platino, NUPWOK01 y NUPWUQ.

El esquema del complejo formado es:



Como solo hay 3 complejos, neutros, que no son de níquel los vamos a estudiar en primer lugar.

Hay un compuesto de paladio:

- TAZAPD, estructura con centro de inversión, tetracoordinada, con un grupo metilo en C1, C3, C6 y C8. Su fórmula es **C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Pd**.

Hay 2 compuestos de platino:

- NUPWOK01, estructura tetracoordinada, similar a la de paladio, con fórmula **C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Pt**.
- NUPWUQ, estructura hexacoordinada con un eje de simetría  $C_2$ , similar a las anteriores pero con 2 átomos de cloro unidos al átomo de platino. Su fórmula es **C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pt**.

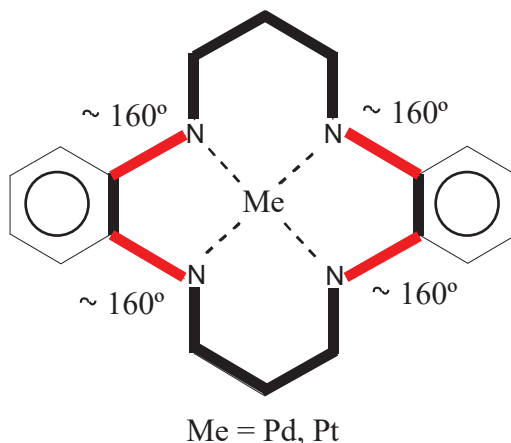
Las distancias N-N son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
TAZAPD Paladio tetra-	2.989	2.646	2.989	2.646	3.986	3.998
NUPWOK01 Platino tetra-	2.985	2.606	2.976	2.609	3.958	3.962
NUPWUQ Platino hexa-	3.015	2.633	3.015	2.633	4.000	4.006

Las distancias son muy parecidas. El escaso número de la muestra impide extraer conclusiones.

En lo que atañe a la planaridad, las 3 moléculas son **casi planas** con todos los ángulos de torsión próximos a  $0^\circ$  o a  $180^\circ$  con la excepción de  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  que presentan los siguientes valores:

	$\tau_4$	$\tau_6$	$\tau_{11}$	$\tau_{13}$
TAZAPD	$155^\circ$	$156^\circ$	$155^\circ$	$156^\circ$
NUPWOK01	$164^\circ$	$159^\circ$	$160^\circ$	$160^\circ$
NUPWUQ	$159^\circ$	$164^\circ$	$159^\circ$	$164^\circ$



Los 43 complejos de níquel para este tipo de macrociclo los vamos a dividir en grupos con el objeto de facilitar su estudio:

- 3 complejos hexacoordinados
- 40 tetracoordinados.

De los 40 tetracoordinados:

- 4 presentan carga positiva
- 36 son neutros.

De estos 36 compuestos neutros:

- 13 no tienen solvato en la unidad asimétrica
- 23 sí tienen solvato en la u.a.

De los 23 que tienen solvato:

- 8 responden a la fórmula  $C_{22}H_{22}N_4Ni$  ya que el macrociclo lleva metilo en C1, C3, C6 y C8.
- 15 responden a estructuras con más y diversos sustituyentes que el caso anterior.
- Complejos hexacoordinados

Los *refcode* y restantes datos de los 3 complejos hexacoordinados son:

- CEXYEJ, estructura que lleva un grupo metilo en N1, N2, N3 y N4. Su fórmula es  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3\text{Ni}^+$  y el contraión es nitrato.
- JIZTIV, estructura neutra con metilo en C2, de fórmula  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$ .
- LUXMIA, estructura simétrica (c.i.) que forma parte de una cadena con  $\text{PF}_6^-$  como contraión. No tiene sustituyentes y su fórmula es  $(\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_{10}\text{CrNi}^{2+})_n$ .

Las distancias N-N son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
CEXYEJ	3.214	2.790	3.187	2.785	3.477	4.297
JIZTIV	3.223	2.737	3.194	2.726	4.184	4.243
LUXMIA	3.067	2.797	3.067	2.797	4.124	4.177

Las distancias son muy similares con el único valor discrepante de la distancia d<sub>5</sub> del compuesto de *refcode* CEXYEJ.

El valor medio, a efectos de posibles comparaciones, es:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
Valor medio complejos hexa- de Ni	3.168	2.775	3.149	2.769	3.928	4.239

Hemos estudiado anteriormente un complejo de platino hexacoordinado, el de *refcode* NUPWUQ, cuyas distancias eran:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
NUPWUQ Pt hexa-	3.015	2.633	3.015	2.633	4.000	4.006

Los valores son algo diferentes pero el número de datos de ambos conjuntos es muy bajo para poder extraer conclusiones.

-- Complejos tetracoordinados con carga positiva

Los *refcode* y restantes datos de los 4 complejos son:

- BOFGAE, estructura con metilo en C2, de fórmula  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Ni}^+$ , siendo  $\text{ClO}_4^-$  el anión.
- FEKQUI, estructura similar a la anterior pero con etilo en C2 por lo que su fórmula es  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Ni}^+$ , siendo  $\text{Cl}^-$  el anión.
- JOXWUO, estructura con catión piridonio en C2 y  $\text{ClO}_4^-$  como anión. Su fórmula es  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Ni}^+$ .
- TECLAO, estructura con centro de inversión y metilo como sustituyente en C1, C3, C6 y C8, de fórmula  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{AlCl}_4^-$  como anión.

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BOFGAE	<b>2.709</b>	2.571	<b>2.765</b>	2.585	<b>3.758</b>	3.762
FEKQUI	2.721	<b>2.584</b>	2.730	<b>2.592</b>	3.753	<b>3.763</b>
JOXWUO	<b>2.743</b>	<b>2.516</b>	2.752	2.518	3.724	3.726
TECLAO	2.727	<b>2.516</b>	<b>2.727</b>	<b>2.516</b>	<b>3.708</b>	<b>3.712</b>
Valor medio	<b>2.725</b>	<b>2.547</b>	<b>2.744</b>	<b>2.553</b>	<b>3.736</b>	<b>3.741</b>

Las distancias N-N son muy parecidas. No hay compuestos similares de paladio y platino para poder hacer comparaciones.

-- Complejos sin solvato en la unidad asimétrica

Hay 13 complejos de este tipo.

A excepción del compuesto de *refcode* BTZANJ que no lleva sustituyentes y el de *refcode* IBOLOB que lleva metilo en C1 y C3, todas las estructuras tienen sustituyentes en C1, C3, C6 y C8 por lo que no lo citaremos. Las estructuras se ordenan de menor a mayor número de átomos de carbono:

- BTZANJ, estructura con centro de inversión. Su fórmula es la del macrociclo sin sustituyente alguno: **C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Ni**.
- IBOLOB, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Ni.
- BAQRIU, estructura que solo lleva 4 grupos metilo: **C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni**.
- BOSBOU, similar a la anterior.
- VAMHAS, lleva un grupo –CN en C2: **C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Ni**.
- JONJEB, lleva un grupo –C(NC)=NH en C2: **C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Ni**.
- HIVKAY, lleva metilo como sustituyente en 4 átomos de carbono de los anillos bencénico dispuestos de forma simétrica: **C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Ni**.
- JONJIF, lleva un grupo –C(NC)=NH en C2 y C7: **C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>Ni**. Tiene un centro de inversión.
- BOHKEP, lleva un grupo –C=O-ferroceno en C2: **C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>OFeNi**.
- MERGOF, lleva un puente –C=O··· entre C2 y C7: **C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ni**.
- NEQZUF, lleva un grupo –COO-CH<sub>2</sub>-fenilo en C2 y C7: **C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ni**.
- MOCFOA, lleva sendos éteres corona adosados a los anillos bencénicos: **C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Ni**.
- IBONUJ, lleva un grupo –C=O(N-(CH<sub>2</sub>-fenilo)<sub>2</sub>) en C2 y C7: **C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Ni**.

Las distancias N-N y los valores medios para este subconjunto de complejos son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BTZANJ	2.751	2.530	2.751	2.530	3.735	3.741
IBOLOB	2.769	2.509	2.769	<b>2.509</b>	3.715	3.718
BAQRIU	<b>2.774</b>	2.523	2.753	2.526	<b>3.741</b>	3.744
BOSVOU	2.743	2.521	2.759	2.524	3.728	3.736
VAMHAS	<b>2.694</b>	2.531	2.762	2.531	3.684	<b>3.757</b>
JONJEB	2.726	2.531	2.742	2.531	3.719	3.732

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
HIVKAY	2.756	2.535	2.750	<b>2.534</b>	3.740	3.743
JONJIF	2.702	2.529	<b>2.702</b>	2.529	3.688	<b>3.713</b>
BOHKEP	2.698	2.538	<b>2.777</b>	2.533	3.730	3.732
MERGOF	2.709	2.527	2.729	2.532	3.702	3.724
NEQZUF	2.726	<b>2.540</b>	2.724	2.530	3.710	3.733
MOCFOA	2.733	2.539	2.757	2.533	3.735	3.739
IBONUJ	2.710	<b>2.471</b>	2.734	2.519	<b>3.630</b>	3.753
Valor medio	<b>2.730</b>	<b>2.525</b>	<b>2.747</b>	<b>2.525</b>	<b>3.712</b>	<b>3.736</b>

Los valores son muy parecidos.

-- Complejos con solvato en la unidad asimétrica.

De las 23 estructuras neutras con solvato 8 de ellas responden a la fórmula  $C_{22}H_{22}N_4Ni$  debido a que el macrociclo lleva metilo en C1, C3, C6 y C8. Los solvatos son de lo más diferente:

- PIQHUS, tiene un plano de simetría que pasa por C2 y C7. Lleva  $C_2H_{12}B_{10}$ .
- MEFMEP, lleva  $C_{12}H_{24}O_6$  y 2  $H_2O$ .
- PIQHOM, lleva  $C_{60}$ .
- BAQOZ, lleva ciclooctaazufre,  $S_8$ .
- PIQHIG, tiene un plano de simetría que pasa por la mitad de los anillos bencénicos y lleva un biciclo de fósforo y azufre.
- BAQRAM, similar a la anterior pero con un biciclo de fósforo y selenio.
- UDULAG, es el solvato del compuesto iónico  $CH_{12}B_{11}^- C_{18}H_{36}N_2O_6Na^+$ .
- UDUKUZ, es el solvato del compuesto iónico  $CH_{12}B_{11}^- C_{18}H_{36}N_2O_6K^+$ .

Las distancias N-N y sus valores medios son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
PIQHUS	2.743	2.524	<b>2.732</b>	2.524	<b>3.724</b>	<b>3.724</b>
MEFMEP	<b>2.737</b>	2.528	<b>2.757</b>	2.538	3.729	3.739
PIQHOM	2.768	<b>2.552</b>	2.734	<b>2.510</b>	3.729	3.747
BAQOZ	2.771	2.521	2.747	2.516	3.734	3.737
PIQHIG	2.754	<b>2.510</b>	2.754	<b>2.510</b>	3.728	3.728
BAQRAM	2.747	2.520	2.747	2.545	3.736	3.736
UDULAG	2.760	2.523	2.753	<b>2.547</b>	3.741	3.749
UDUKUZ	<b>2.773</b>	2.541	2.751	2.525	<b>3.745</b>	<b>3.750</b>
Valor medio	<b>2.757</b>	<b>2.527</b>	<b>2.747</b>	<b>2.527</b>	<b>3.733</b>	<b>3.739</b>

Las distancias son todas muy parecidas.

De las 15 estructuras que quedan por estudiar:

- 5 de ellas llevan metilo en dos átomos de carbono y fenilo o fenilmetilo en los otros dos (C1, C3, C6 y C8).



- 4 llevan un sustituyente en C2 y C7 además de los cuatro grupos metilo de siempre.
- 6 estructuras llevan dos átomos sustituyentes en cada anillo bencénico además de los cuatro grupos metilo.

En el primer grupo tenemos:

- CAJFID, lleva fenilo en C1 y C8, metilo en C3 y C6. Su fórmula es  $C_{32}H_{26}N_4Ni$ . Lleva diclorometano como solvato.
- CAJFOJ, similar a la anterior pero con  $C_{60}$  y 2 moléculas de  $CS_2$  como solvato.
- HOKXOU, similar a las dos anteriores. Lleva media molécula de cloroforno como solvato.
- XOFFEE, lleva un grupo fenilmetilo en C1, C3, C6 y C8. El solvato es tolueno,  $C_7H_8$ . Su fórmula es  $C_{46}H_{38}N_4Ni$ .
- XOFFAA, similar a la anterior con  $C_{60}$  y 5 moléculas de  $C_7H_8$  como solvato.

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
CAJFID	<b>2.750</b>	2.540	2.742	2.510	3.730	3.730
CAJFOJ	2.739	2.533	2.755	2.507	3.701	3.754
HOKXOU	<b>2.691</b>	<b>2.494</b>	<b>2.684</b>	<b>2.461</b>	<b>3.652</b>	<b>3.659</b>
XOFFEE	2.739	2.521	<b>2.758</b>	2.516	3.726	3.729
XOFFAA	2.746	<b>2.554</b>	2.755	<b>2.532</b>	<b>3.733</b>	<b>3.757</b>
Valor medio	<b>2.733</b>	<b>2.528</b>	<b>2.739</b>	<b>2.505</b>	<b>3.708</b>	<b>3.726</b>

Las distancias d<sub>5</sub> y d<sub>6</sub> son muy parecidas.

En el segundo grupo tenemos:

- BACZAH, lleva metilo en C1, C3, C6 y C8 y, además,  $C_4H_3O$  en C2 y C7. Su fórmula es  $C_{30}H_{26}N_4O_4Ni$ . El solvato es tolueno.
- MERGUL, lleva un puente entre C2 y C7 similar al del compuesto de *refcode* MERGOF, ya estudiado. Su fórmula es  $C_{32}H_{36}N_4O_7Ni$ . El solvato son 3.5 moléculas de diclorometano.
- ARAQUF, lleva fenilmetilo en C1 y C8, y metilo en C3 y C6. En C2 y C7 lleva  $-COO^iPr$ . Su fórmula es  $C_{40}H_{38}N_4O_4Ni$ . El solvato es  $0.5 C_3H_6O$ .
- IBOPAR, similar a la anterior pero con  $-CON(fenil)_2$  en C2 y C7. Su fórmula es  $C_{58}H_{44}N_6O_2Ni$ . El solvato es  $1.5 C_6H_6$ .

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BACZAH	<b>2.723</b>	<b>2.607</b>	<b>2.663</b>	<b>2.407</b>	3.676	<b>3.678</b>
MERGUL	2.717	2.526	2.706	<b>2.537</b>	<b>3.706</b>	<b>3.714</b>
ARAQUF	2.693	<b>2.506</b>	<b>2.724</b>	2.483	<b>3.654</b>	3.710
IBOPAR	<b>2.684</b>	2.532	2.708	2.525	3.687	3.700
Valor medio	<b>2.705</b>	<b>2.543</b>	<b>2.700</b>	<b>2.488</b>	<b>3.681</b>	<b>3.701</b>

Valores no tan similares como los anteriores.

Finalmente, en el tercer grupo, todas con metilo en C1, C3, C6 y C8, tenemos:

- UKARAA, estructura con dos átomos de cloro sustituyentes en cada anillo bencénico. Su fórmula es  $C_{22}H_{18}N_4Cl_4Ni$ . El solvato es diclorometano.
- UKAREE, similar a la anterior. Tiene un centro de inversión. El solvato es  $C_{60}$  y 2 moléculas de  $CS_2$ .
- VAPPAD, lleva metilo en C2 y C7 y dos más en cada uno de los dos anillos bencénicos. Tiene un centro de inversión. Su fórmula es  $C_{24}H_{26}N_4Ni$ . El solvato es  $C_{12}H_4N_4$ .
- HIVKEL, similar a la anterior pero con metilo en C1, C3, C6 y C8. También tiene centro de inversión. Su fórmula es  $C_{26}H_{30}N_4Ni$ . El solvato es  $C_{60}$  y 2 moléculas de  $CS_2$ .
- HAZQAA, idéntica a la anterior con  $C_{70}$  como solvato.
- MOCFIU, similar a la ya estudiada de *refcode* MOCFOA, lleva adosado un éter corona en cada anillo bencénico. Su fórmula es  $C_{38}H_{50}N_4O_{10}Ni$ . El solvato es  $C_{60}$ .

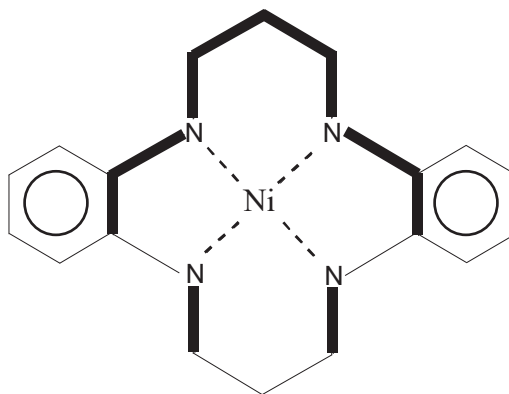
Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
UKARAA	<b>2.771</b>	2.531	<b>2.762</b>	<b>2.525</b>	<b>3.742</b>	<b>3.753</b>
UKAREE	2.747	2.537	2.747	<b>2.537</b>	3.737	3.741
VAPPAD	2.740	2.532	2.740	2.532	3.720	3.742
HIVKEC	<b>2.727</b>	2.528	<b>2.727</b>	2.528	<b>3.711</b>	<b>3.726</b>
HAZQAA	2.728	<b>2.513</b>	2.749	2.533	<b>3.711</b>	3.736
MOCFIU	2.754	<b>2.543</b>	2.745	2.530	3.737	3.743
Valor medio	<b>2.745</b>	<b>2.531</b>	<b>2.745</b>	<b>2.531</b>	<b>3.726</b>	<b>3.740</b>

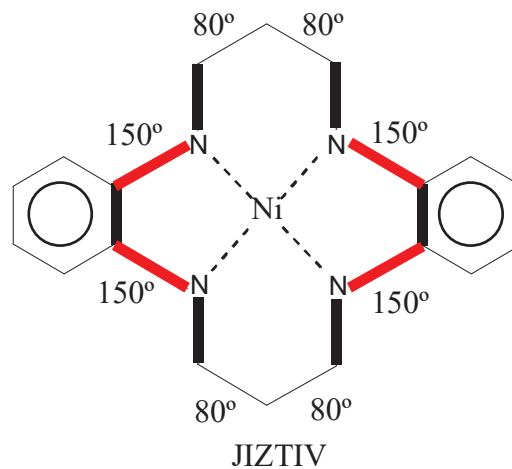
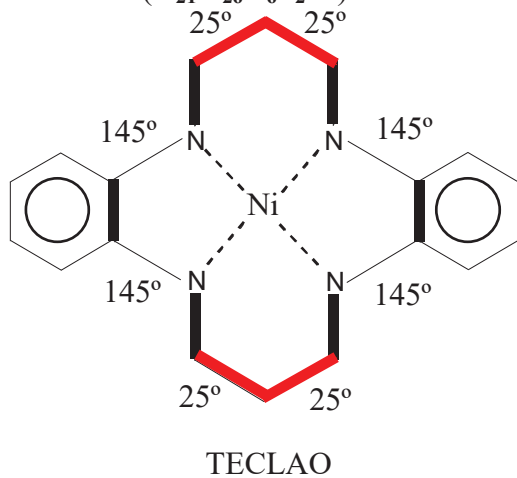
Las distancias son muy parecidas.

Todo lo relacionado con la planaridad para este tipo de compuestos lo vamos a abordar de forma conjunta ya que la mayoría de estas estructuras son planas o casi planas:

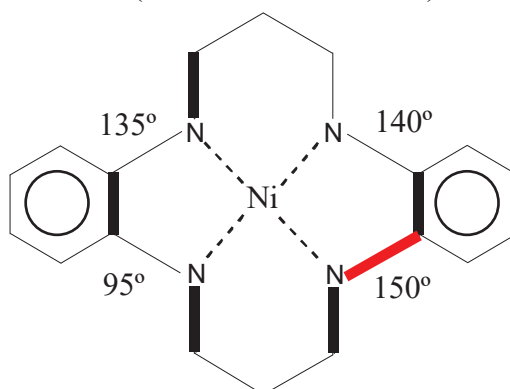
- 3 estructuras planas, BTZANJ ( $C_{18}H_{14}N_4Ni$ ), VAPPAD ( $C_{22}H_{26}N_4Ni$ ) y JOXWUO ( $C_{23}H_{18}N_5Ni^+$ ).
- 1 estructura casi plana, IBOLOB ( $C_{20}H_{18}N_4Ni$ ), con los ángulos de torsión  $\tau_4$  y  $\tau_{13}$  próximos a  $150^\circ$ .
- 33 estructuras con los ángulos de torsión  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  de valores similares en el intervalo  $150-160^\circ$ . Todas son neutras y algunas de ellas tienen disolventes como  $C_3H_6O$ ,  $C_7H_8$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , entre otros.
- 2 estructuras catiónicas, BOFGAE ( $C_{19}H_{21}N_4Ni^+, ClO_4^-$ ) y FEKQUI ( $C_{20}H_{23}N_4Ni^+, Cl^-$ ):



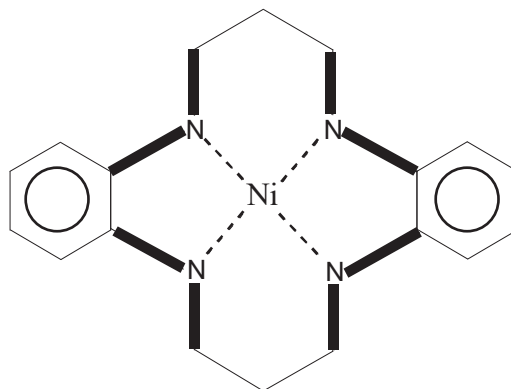
- 2 estructuras, TECLAO ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}^{+2}$ ,  $2\text{AlCl}_4^-$ ) y JIZTIV, hexacoordinado ( $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$ ):



- 1 estructura, CEXYEJ ( $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3\text{Ni}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )



- 1 estructura, LUXMIA ( $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_{10}\text{CrNi}^{+2}$ ,  $2\text{PF}_6^-$ )<sub>n</sub>, cadena de níquel hexacoordinado.



Es la única que se parece a una de las conformaciones estudiadas, **conformación 1**, sin complejar.

Por tanto, podemos decir que la mayoría de este tipo de conformaciones son planas o casi planas y no se parecen a las 20 encontradas para el macrociclo sin complejar.

Ahora vamos a estudiar las distancias N-N de estos últimos compuestos en función de la coordinación del metal y de la carga global del macrociclo.

- Hay 36 complejos tetracoordinados de níquel con benceno adosado, **neutros**, ordenados de menor a mayor número de átomos de carbono:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	Fórmula/solvato	Sim.
<b>BTZANJ</b>	2.751	2.530	2.751	2.530	3.735	3.741	<b>C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	<i>C<sub>i</sub></i>
<b>IBOLOB</b>	2.769	2.509	2.769	2.509	3.715	3.718	<b>C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	--
UKARAA	2.771	2.531	2.762	2.525	3.742	3.753	<b>C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> Ni</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	--
UKAREE	2.747	2.537	2.747	2.537	3.737	3.741	<b>C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> Ni</b> C <sub>60</sub> CS <sub>2</sub>	<i>C<sub>i</sub></i>
BAQRIU	2.774	2.523	2.753	2.526	3.741	3.744	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	--
BOSVOU	2.743	2.521	2.759	2.524	3.728	3.736	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	--
QAQQOZ	2.771	2.521	2.747	2.516	3.734	3.737	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> S <sub>8</sub>	--
BAGRAM	2.747	2.520	2.747	2.545	3.736	3.736	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	--
MEFMEP	2.737	2.588	2.757	2.538	3.729	3.739	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	--
PIQHIG	2.754	2.510	2.754	2.510	3.728	3.728	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	plano
PIQHOM	2.768	2.552	2.734	2.510	3.729	3.747	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>60</sub>	--
PIQHUS	2.743	2.524	2.732	2.524	3.724	3.724	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> B <sub>10</sub>	Plano C2 C6
UDUKUZ	2.773	2.541	2.751	2.525	3.745	3.750	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> (.) <sup>+</sup> (.) <sup>-</sup>	--
UDULAG	2.760	2.523	2.753	2.547	3.741	3.749	<b>C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> (.) <sup>+</sup> (.) <sup>-</sup>	--
VAMHAS	2.694	2.531	2.762	2.531	3.684	3.757	<b>C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Ni</b>	--
JONJEB	2.726	2.531	2.742	2.531	3.719	3.732	<b>C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Ni</b>	--
<b>VAPPAD</b>	2.740	2.532	2.740	2.532	3.720	3.742	<b>C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	<i>C<sub>i</sub></i>
JONJIF	2.702	2.529	2.702	2.529	3.688	3.713	<b>C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>Ni</b>	<i>C<sub>i</sub></i>
HIVKAY	2.756	2.535	2.750	2.534	3.740	3.743	<b>C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Ni</b>	--

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	Fórmula/solvato	Sim.
HIVKEC	2.727	2.528	2.727	2.528	3.711	3.726	<b>C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>60</sub> 2 CS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
HAZQAA	2.728	2.513	2.749	2.533	3.711	3.736	<b>C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>70</sub>	--
BACZAH	2.723	2.607	2.663	2.407	3.676	3.678	<b>C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	--
CAJFID	2.750	2.540	2.742	2.510	3.730	3.730	<b>C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	--
CAJFOJ	2.739	2.533	2.755	2.507	3.701	3.754	<b>C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>60</sub> 2 CS <sub>2</sub>	--
HOKXOU	2.691	2.494	2.684	2.461	3.652	3.659	<b>C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> ½ CHCl <sub>3</sub>	--
MERGUL	2.717	2.526	2.706	2.537	3.706	3.714	<b>C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ni</b> 3.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	--
BOHKEP	2.698	2.538	2.777	2.533	3.730	3.732	<b>C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>OFeNi</b>	--
MERGOF	2.709	2.527	2.729	2.532	3.702	3.724	<b>C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ni</b>	--
MOCFOA	2.733	2.539	2.757	2.533	3.735	3.739	<b>C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Ni</b>	--
NEQZUF	2.726	2.540	2.724	2.530	3.710	3.733	<b>C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ni</b>	--
MOCFIU	2.754	2.543	2.745	2.530	3.737	3.743	<b>C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Ni</b> C <sub>60</sub>	--
ARAQUF	2.693	2.506	2.724	2.483	3.654	3.720	<b>C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ni</b> ½ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	--
XOFFEE	2.739	2.521	2.758	2.516	3.726	3.729	<b>C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	--
XOFFAA	2.746	2.554	2.755	2.532	3.733	3.757	<b>C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Ni</b> C <sub>60</sub> 5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	--
IBONUJ	2.710	2.471	2.734	2.519	3.630	3.753	<b>C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Ni</b>	--
IBOPAR	2.684	2.532	2.708	2.525	3.687	3.700	<b>C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Ni</b> 1.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	--
Valor medio	<b>2.736</b>	<b>2.531</b>	<b>2.738</b>	<b>2.521</b>	<b>3.715</b>	<b>3.732</b>		

Las distancias para estos 36 compuestos de fórmulas tan diferentes son bastante similares lo que nos permite sugerir que la química tiene poca influencia en los valores medios de las distancias N-N para el macrociclo con benceno adosado para unas estructuras que son completamente planas (en negrita sus *refcode*) o casi planas.

- Hay 4 compuestos tetracoordinados de níquel con benceno adosado, **no neutros**, ordenados de menor a mayor número de átomos de carbono:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	Fórmula/solvato	Sim.
BOFGAE	2.709	2.571	2.765	2.585	3.758	3.762	<b>C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>+</sup></b> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
FEKQUI	2.721	2.584	2.730	2.592	3.753	3.763	<b>C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>+</sup></b> Cl <sup>-</sup>	--
TECLAO	2.727	2.516	2.727	2.516	3.708	3.712	<b>C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup></b> 2 AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub>
JOXWUO	2.743	2.516	2.752	2.518	3.724	3.726	<b>C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>Ni<sup>+</sup></b> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
Valor medio	<b>2.725</b>	<b>2.547</b>	<b>2.744</b>	<b>2.753</b>	<b>3.736</b>	<b>3.741</b>		

Las distancias medias son similares a las de los compuestos neutros y aunque el número de muestras es bajo podemos sugerir, una vez más, que la química no influye en este tipo de compuestos sean neutros o con carga.

Finalmente, para comparar las distancias de todas las estructuras de este apartado, **resumimos los datos obtenidos**, comenzando por los compuestos de níquel tetracoordinados según los diversos subconjuntos estudiados anteriormente:

Núm.		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
4	Níquel con carga	2.725	2.547	2.744	2.553	3.736	3.741
13	Níquel neutro sin disolvente	2.730	2.525	2.747	2.525	3.712	3.736
8	Níquel (C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Ni) con disolvente	2.757	2.527	2.747	2.527	3.733	3.739
5	CAJFID <i>et al.</i>	2.733	2.528	2.739	2.505	3.708	3.726
4	BACZAH <i>et al.</i>	2.705	2.543	2.700	2.488	3.681	3.701
6	UKARAA <i>et al.</i>	2.745	2.531	2.745	2.531	3.726	3.740

Como venimos señalando, las distancias medias de todas las estructuras tetracoordinadas de níquel para este tipo de macrociclo son muy similares.

Sus valores promedio ponderado (se tiene en cuenta el número de estructuras de cada subconjunto) a efectos de futuras comparaciones es:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
40	Níquel tetra-	2.735	2.531	2.741	2.521	3.717	3.733

Los valores promedio del resto del estudio son:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
3	Níquel hexa-	3.168	2.775	3.149	2.769	3.928	4.239

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
3	Paladio y platino	2.996	2.628	2.993	2.629	3.981	3.987

Aunque el número de datos de los dos últimos apartados es pequeño se observa una clara tendencia: los compuestos de paladio y platino tienen mayor distancia que los tetracoordinados de níquel, y los hexacoordinados de níquel son los de mayor tamaño en todas las distancias excepto en d<sub>5</sub>.

En este caso, al disponer de datos de distancias medias N-N del macrociclo con benceno adosado sin complejar y complejoado con níquel tetracoordinado, podemos hacer comparaciones:

Núm.	macrociclo	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
12	sin complejar	2.696	2.680	2.684	2.690	3.740	3.859
40	complejado	2.735	2.531	2.741	2.521	3.717	3.733

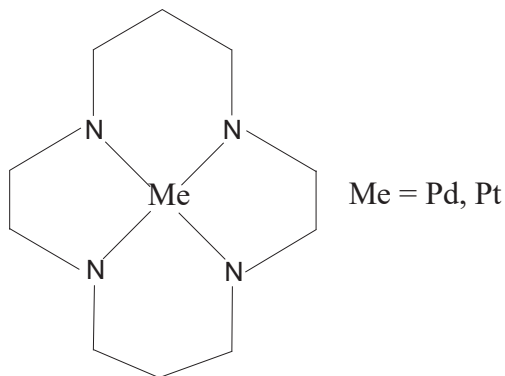
Algunas distancias varían sensiblemente:  $d_2$ ,  $d_4$  y  $d_6$ . El número de estructuras del macrociclo sin complejar no es muy elevado pero la tendencia es clara: el macrociclo cambia de tamaño cuando se compleja.

#### IV.1.2- COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO

A continuación vamos a estudiar todos los complejos de paladio y platino que han aparecido en la búsqueda, además de los 3 ya estudiados anteriormente junto a los de níquel. La estructura de alguno de ellos no tiene su correspondencia en los complejos de níquel y no podremos hacer comparaciones.

##### IV.1.2.1- Complejos de paladio y platino con el macrociclo sin sustituyentes

Al igual que en el caso del níquel, ya estudiado, utilizamos el siguiente esquema:



Hay 10 estructuras de paladio y 2 de platino que vamos a abordar juntas:

- 7 estructuras tetracoordinadas de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Pd^{2+}$ , de las que 5 son simétricas (4 con un centro de inversión y 1 con un plano, la de *refcode* BUXSIW). Los aniones son muy variados:  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CH_3-COO^-$ , etc.
- 1 estructura pentacoordinada, de *refcode* BEQLUE, de fórmula  $C_{14}H_{30}N_4ClPd^+$ , que presenta un puente  $-C-C-$  entre 2 átomos de nitrógeno opuestos. El anión es el  $Cl^-$  y también lleva 2 moléculas de agua.
- 2 estructuras hexacoordinadas, simétricas, de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Cl_2Pd^{2+}$  con diferente anión ( $NO_3^-$  para la de *refcode* BUXSOC y  $Cl^-$  para IROLEH).
- 2 estructuras de platino, una tetracoordinada, divalente y sin simetría, de *refcode* PIGJEU, de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Pt^{2+}$ , y otra hexacoordinada, SONNEO, de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Cl_2Pt^{2+}$  que presenta un centro de inversión. Los aniones son  $ClO_4^-$  y  $Cl^-$ , respectivamente.

Para los 7 complejos de paladio tetracoordinados, las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BUXSES	<b>3.302</b>	<b>2.774</b>	<b>3.302</b>	<b>2.774</b>	<b>4.108</b>	<b>4.111</b>
BUXSIW	3.056	<b>2.721</b>	3.084	<b>2.721</b>	4.102	4.102
DUJSUW	3.020	2.769	3.020	2.769	4.091	4.104
IROLAD	<b>2.979</b>	<b>2.774</b>	<b>2.979</b>	<b>2.774</b>	4.066	4.075
IXIYOD	3.002	2.738	3.003	2.750	<b>4.061</b>	<b>4.073</b>
PABJIM	3.009	2.756	3.009	2.756	4.076	4.085
QASKIF	2.997	2.762	3.008	2.771	4.072	4.094
Valor medio	<b>3.056</b>	<b>2.756</b>	<b>3.058</b>	<b>2.759</b>	<b>4.082</b>	<b>4.092</b>

Las distancias N-N para el compuesto pentacoordinado de paladio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BEQLUE	<b>3.210</b>	<b>2.832</b>	<b>3.004</b>	<b>3.109</b>	<b>2.955</b>	<b>4.167</b>

Estos valores son diferentes a los anteriores. La distancia d<sub>5</sub> es muy baja.

Las distancias N-N para los 2 complejos de paladio hexacoordinados son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
PIGJEU (tetra-)	3.030	2.728	3.078	2.731	4.095	4.097
SONNEO (hexa-)	3.030	2.738	3.030	2.738	4.078	4.090

En resumen, las distancias N-N de los compuestos de paladio y platino tetra- y hexacoordinados son similares. Existe discrepancia con el único compuesto pentacoordinado. No obstante, en todos los casos los valores de estas distancias para paladio y platino son mayores que las promedio de los complejos de níquel, todos tetracoordinados, ya estudiados.

En la tabla siguiente se resumen los datos de los compuestos tetracoordinados de los 3 metales:

metal	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
Níquel	2.817	2.660	2.822	2.666	3.863	3.891
Paladio	3.056	2.756	3.058	2.759	4.082	4.092
Platino*	3.030	2.728	3.078	2.731	4.095	4.097

\*un solo complejo (PIGJEU)

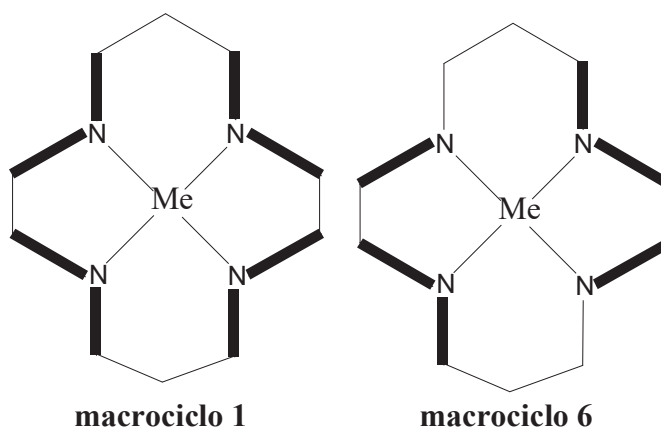


En lo referente a la planaridad, todas las estructuras tetracoordinadas estudiadas en este último apartado son del tipo **macrociclo 1**, al igual que lo eran las 13 tetracoordinadas de níquel. Por tanto, el cambio de metal no afecta a la planaridad en los complejos de los metales del grupo 10 tetracoordinados.

El único compuesto pentacoordinado existente presenta una estructura tipo **macrociclo 6**. Es posible que el puente interno  $-C-C-$  existente entre 2 átomos de nitrógeno opuestos afecte tanto a los valores de las distancias N-N como a los de la planaridad.

Los complejos hexacoordinados de paladio y platino también son del tipo **macrociclo 1**, como lo eran la mayoría de los hexacoordinados de níquel, ya estudiados.

Como resumen, para los complejos de los 3 metales con el macrociclo sin sustituciones solo aparecen dos tipos de estructuras: las del **macrociclo 1** y las del **macrociclo 6**:



#### IV.1.2.2.- Complejos de paladio y platino con sustituyentes en el macrociclo

En este caso vamos a distinguir dos situaciones:

- sustituciones sobre los átomos de carbono del macrociclo.
- sustituciones sobre los átomos de nitrógeno del macrociclo.

#### IV.1.2.3.- Complejos de paladio y platino de macrociclos con sustituyentes en los átomos de carbono

Hay 4 estructuras tetracoordinadas de paladio que resultan ser diferentes entre sí:

- IXIYUJ, el macrociclo lleva en C4 un sustituyente que es el mismo macrociclo lo que da lugar a que su fórmula se duplique y sea tetravalente:  $C_{20}H_{46}N_8Pd_2^{4+}$ .

Ambos macrociclos son muy parecidos por lo que solo consideramos una estructura. El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .

- MOJBIX, estructura simétrica (centro de inversión) que lleva 8 grupos metilo sobre diferentes átomos de carbono (1 en C1, 2 en C3, 1 en C5, 1 en C6, 2 en C8 y 1 en C10), de fórmula  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .
- TACVOI, estructura simétrica (centro de inversión) que en C2 y C7 lleva un grupo metilo y otro ammin protonado por lo que siendo un complejo de Pd(II) tiene de fórmula  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Pd}^{4+}$ . El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .
- TOBJEZ, estructura simétrica (centro de inversión) que, como en la anterior, lleva sustituciones en C2 y C7 pero con un grupo  $\text{NO}_2$  en lugar del  $\text{NH}_3^+$ , por lo que la fórmula es  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .

Hay 3 estructuras tetracoordinadas de platino, también diferentes entre sí. Algunas de ellas son similares a las de paladio:

- SONNIS, estructura parecida a la de paladio MOJBIX con la diferencia de que lleva 6 grupos metilo en lugar de 8. Su fórmula es  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pt}^{2+}$ . El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .
- TACVUO, estructura similar a la de paladio TACVOI:  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Pt}^{4+}$ . El anión también es el  $\text{ClO}_4^-$ .
- GISJOH, estructura similar a la de paladio TOBJEZ:  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pt}^{2+}$ . El anión también es el  $\text{ClO}_4^-$ .

Las distancias N-N de todas ellas y sus valores promedio se recogen en las tablas siguientes:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
IXIYUJ	<b>3.058</b>	2.743	<b>2.982</b>	2.756	<b>4.090</b>	4.077
MOJBIX	<b>2.985</b>	<b>2.728</b>	2.985	<b>2.728</b>	<b>4.016</b>	<b>4.071</b>
TACVOI	3.002	<b>2.764</b>	<b>3.002</b>	<b>2.764</b>	4.073	<b>4.087</b>
TOBJEZ	2.999	2.759	2.999	2.759	4.081	4.081
Valor medio	<b>3.011</b>	<b>2.749</b>	<b>2.992</b>	<b>2.752</b>	<b>4.062</b>	<b>4.079</b>

Las distancias son muy similares en los 4 compuestos de paladio.

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
SONNIS	3.024	<b>2.767</b>	3.021	<b>2.767</b>	4.083	4.110
TACVUO	<b>3.015</b>	<b>2.762</b>	<b>3.015</b>	<b>2.762</b>	<b>4.087</b>	<b>4.090</b>
GISJOH	<b>3.026</b>	2.766	<b>3.026</b>	2.766	<b>4.072</b>	<b>4.127</b>
Valor medio	<b>3.022</b>	<b>2.765</b>	<b>3.021</b>	<b>2.765</b>	<b>4.081</b>	<b>4.109</b>

Los valores son casi iguales en los 3 compuestos de platino.

Comparando ambos conjuntos de datos observamos que las distancias promedio de macrociclos tetracoordinados de platino son levemente superiores a las de paladio.

Esta situación se cumple para casi todas las distancias en las parejas paladio/platino que tienen la misma fórmula: MOJBIX/SONNIS, TACVOI/TACVUO y TOBJEZ/GISJOH.

En lo referente a la planaridad, todas estas estructuras de paladio y platino son del tipo **conformación 1**.

Hay 2 estructuras hexacoordinadas de platino (en ambos casos unido a 2 átomos de cloro):

- VOZZAL, estructura simétrica (centro de inversión), similar a la de *refcode* TACVUO (Pt) y TACVOI (Pd) con la sola diferencia, lógicamente, de los 2 átomos de cloro unidos al metal. Su fórmula es  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Pt}^{4+}$ . El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .
- VOZYUE, estructura simétrica (centro de inversión), similar a la anterior pero con un cambio: el grupo ammin protonado es ahora un dicloroamino neutro por lo que la fórmula es  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt}^{2+}$ . El anión es el  $\text{ClO}_4^-$ .

Las distancias N-N son:

	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
VOZZAL	3.048	2.762	4.112	4.114
VOZYUE	3.024	2.755	4.078	4.103

Los valores son similares a los de platino tetracoordinado y la planaridad también es del tipo **conformación 1** para los dos complejos. Por tanto, no se observan cambios apreciables al pasar de platino tetra- a platino hexacoordinado.

#### IV.1.2.4.- Complejos de paladio y platino de macrociclos con sustituyentes en los átomos de nitrógeno

Hay 4 estructuras de paladio y 1 de platino tetracoordinados:

- TANXAI, estructura que lleva 2 grupos fenilmetilo en los átomos de nitrógeno consecutivos separados entre sí por el puente de 3 átomos de carbono. Su fórmula es  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es  $\text{PF}_6^-$ .
- TANXEM, estructura simétrica (centro de inversión) similar a la anterior pero con las sustituciones en átomos de nitrógeno opuestos. La fórmula, lógicamente, se repite:  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es  $\text{ClO}_4^-$ .
- JEDDIF, estructura que lleva 4 grupos fenilmetil (uno en cada átomo de nitrógeno) en vez de los 2 que llevaba la anterior. La fórmula es  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es  $\text{PF}_6^-$ .
- FAZYEK, tiene un plano de simetría y es similar a la anterior llevando grupos metilo en lugar de fenilmetilo.  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Pd}^{2+}$ . El anión es  $\text{PF}_6^-$ .

El único complejo que hay de platino:

- PIGJIY, es similar a la última de paladio, FAZYEK, tiene también un plano de simetría y el anión es el  $\text{ClO}_4^-$ . Su fórmula es  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Pt}^{2+}$ .

En las tablas siguientes se recogen las distancias N-N para estos compuestos de paladio y de platino:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
TANXAI	<b>3.129</b>	2.818	2.950	2.798	4.135	4.139
TANXEM	3.026	<b>2.797</b>	3.026	<b>2.797</b>	<b>4.096</b>	4.146
JEDDIF	3.115	2.841	<b>3.104</b>	2.832	<b>4.136</b>	<b>4.197</b>
FAZYEK	<b>2.968</b>	<b>2.859</b>	<b>2.946</b>	<b>2.859</b>	4.113	<b>4.113</b>
Valor medio	<b>3.060</b>	<b>2.829</b>	<b>3.007</b>	<b>2.821</b>	<b>4.120</b>	<b>4.149</b>

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
PIGJIY	2.960	2.855	2.964	2.855	4.114	4.114

Las distancias N-N son parecidas para los 4 compuestos de paladio tetracoordinado, y el único dato para un compuesto de platino, el de *refcode* PIGJIY, es prácticamente igual al de su homólogo de paladio, FAZYEK.

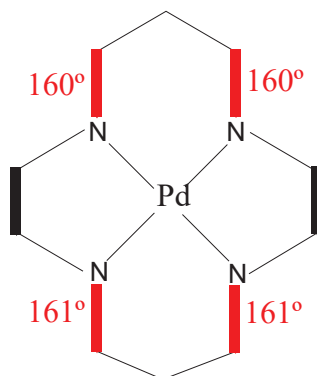
La comparación de estas distancias con las de los compuestos tetracoordinados de paladio con sustituciones en los átomos de carbono nos lleva a la siguiente tabla:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
<b>Paladio</b> con sustituciones en átomos de <b>carbono</b>	3.011	2.749	2.992	2.752	4.062	4.079
<b>Platino</b> con sustituciones en átomos de <b>carbono</b>	3.022	2.765	3.021	2.765	4.081	4.109
<b>Paladio</b> con sustituciones en átomos de <b>nitrógeno</b>	3.060	2.829	3.007	2.821	4.120	4.149

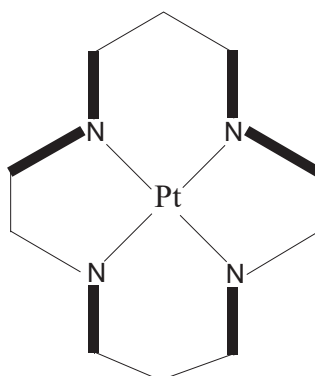
Las distancias N-N en los compuestos tetracoordinados de paladio con sustituciones en los átomos de nitrógeno son ligeramente superiores a las de los mismos complejos con sustituciones en átomos de carbono.

El estudio de la planaridad arroja esta vez resultados más dispares:

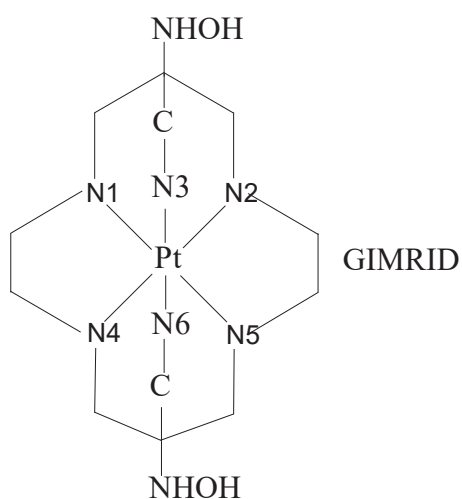
- TANXAI y TANXEM, **conformación 1** con los ángulos de torsión  $\tau_1$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  alejándose de la planaridad.
- JEDDIF, conformación 2.
- FAZYEK, nueva conformación:



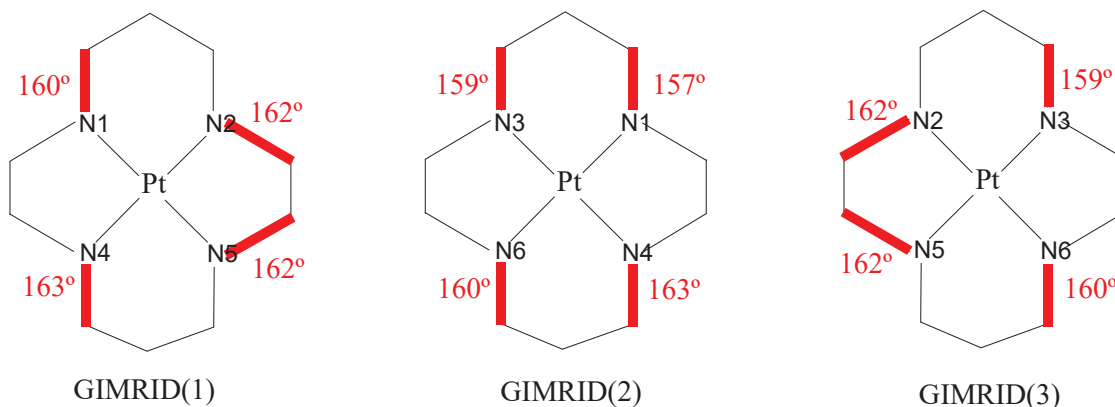
- PIGJIY, conformación 18:



Para terminar este apartado estudiamos el compuesto de platino hexacoordinado tetravalente de *refcode* GIMRID. Hay 2 moléculas en la unidad asimétrica, una de ellas muy deformada. El anión es  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Su estructura se recoge en la figura siguiente:



Los 3 macrociclos presentan la siguiente planaridad:



Las estructuras GIMRID(1) y GIMRID(3) tienen la misma planaridad, que no se corresponde con ninguna de las 20 conformaciones encontradas para el macrociclo libre. GIMRID(2) es del tipo **conformación 8**.

Las distancias N-N son:

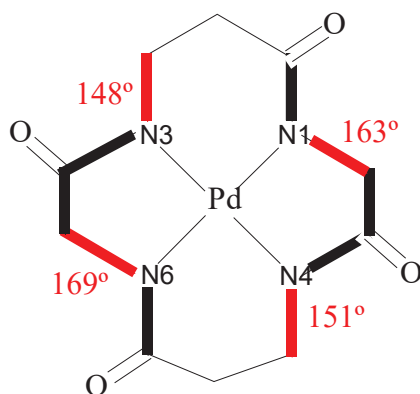
	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
G (1)	2.852	2.777	3.029	2.795	3.080	4.093
G (2)	2.972	2.795	2.872	2.807	2.882	4.087
G (3)	3.009	2.807	2.825	2.777	3.073	4.150

Los valores son parecidos para las tres estructuras siendo destacable el bajo valor de la distancia d<sub>5</sub> respecto a d<sub>6</sub>. Esto no es usual en los complejos estudiados aunque sucede de cuando en cuando como es el caso del complejo de *refcode* BEQLUE estudiado anteriormente (complejo pentacoordinado de paladio con un puente interno – C-C- entre dos átomos de nitrógeno opuestos).

#### IV.1.3.- RESTANTES COMPLEJOS

Terminado el estudio sistemático realizado en los apartados anteriores queda por abordar las estructuras, todas de paladio, siguientes:

- NOLZAP, estructura aniónica con 4 grupos carbonilo en C3, C5, C8 y C10, de fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}^{2-}$ , siendo el contraión 2 moléculas de  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2^+$ :

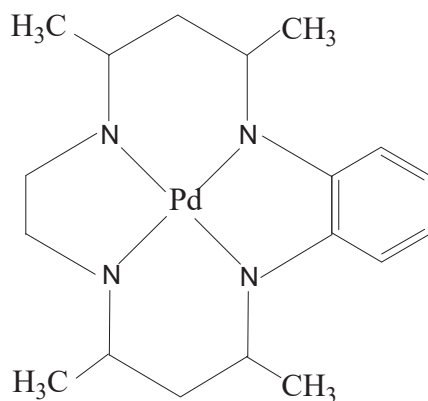


La presencia de los grupos carbonilo confiere cierta planaridad global a la estructura. Este tipo de conformación no está entre las 20 encontradas para el macrociclo libre.

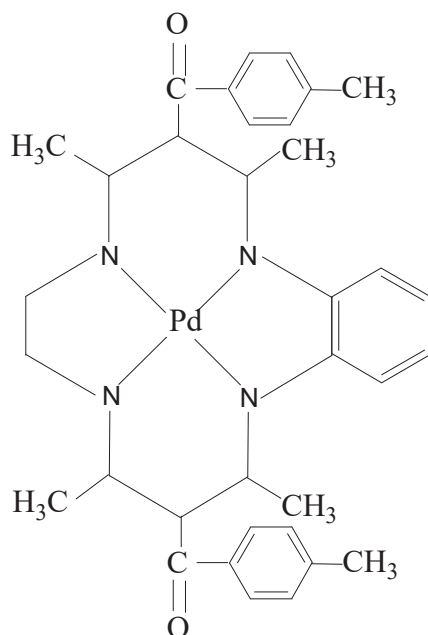
Las distancias N-N son similares a las de otros complejos estudiados en estos últimos apartados:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
NOLZAP	2.948	2.622	2.993	2.633	3.944	3.985

- QAKWIJ, estructura neutra que lleva adosado en C4 y C5 un grupo fenilo y que tiene, además, 4 grupos metilo de sustituyente en C1, C3, C6 y C8. Su fórmula es  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Pd}$ :



- CIYBAO, también neutra, similar a la anterior pero con el añadido de sendos grupos  $-\text{CO}$ -fenil-*p*-metilo en C2 y C7. Su fórmula es  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ :



Las distancias N-N son similares para estas dos estructuras neutras:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
QAKWIJ	2.936	2.640	2.929	2.619	3.935	3.943
CIYBAO	2.910	2.641	2.893	2.651	3.921	3.931

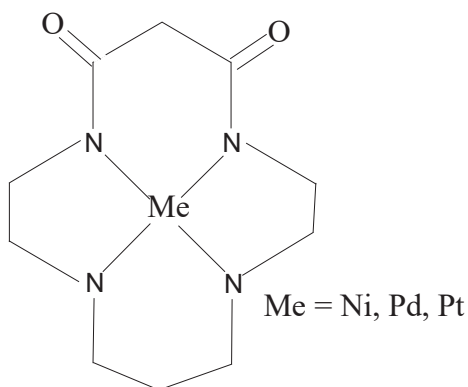
Respecto al estudio de planaridad ambas son bastante planas ya que todos sus ángulos de torsión están próximos a 0° o a 180°, alejándose de ésta los ángulos de torsión  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  con valores alrededor de 160°.



#### IV.1.4.- COMPLEJOS DE NÍQUEL, PALADIO Y PLATINO CON EL MACROCICLO CON DOS GRUPOS CARBONILO(TUTORIAL)

Estos compuestos, que tienen un grupo carbonilo en C1 y C3, se estudiaron en un capítulo anterior para poner en valor las distintas herramientas de que disponemos para profundizar en el conocimiento de estos macrociclos sin complejar y complejados.

En la figura siguiente se recuerda su esquema:



Con el macrociclo complejoado se encontraron:

- 7 compuestos de níquel
- 3 compuestos de paladio
- 1 compuesto de platino.

De los 7 compuestos de níquel 6 son neutros y uno, de *refcode* VIXLIX, aniónico. Respecto a los sustituyentes hay:

- 1 compuesto sin sustituyentes, de *refcode* QAGWAW, y fórmula  $C_{10}H_{18}N_4O_2Ni$
- 4 compuestos con un sustituyente en C2:
  - LALJOX, fenilo,  $C_{16}H_{22}N_4O_2Ni$
  - LIMXOU, aminofenilmetilo,  $C_{17}H_{25}N_4O_2Ni$ . Tiene un plano de simetría.
  - QULNAM, antracenilo,  $C_{25}H_{28}N_4O_2Ni$
  - QULNER, metilantracenilo,  $C_{26}H_{30}N_4O_2Ni$
- 1 compuesto con un sustituyente  $-CH_2-C_4H_4O$  en los dos átomos de nitrógeno más alejados de los carbonilos,  $C_{20}H_{26}N_4O_4Ni$  de *refcode* ZUDJUD
- 1 compuesto con dos grupos etilo en C2, dos grupos metilo en C4, C6, C8 y C10, y un grupo carbonilo en el resto de átomos de carbono incluidos los dos objeto de estudio, C1 y C3. Es un compuesto aniónico,  $C_{22}H_{34}N_4O_5Ni^-$ , siendo  $C_8H_{20}N^+$  su catión. El *refcode* es VIXLIX.

Las distancias N-N de los complejos de níquel y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
QAGWAW	2.756	2.572	2.865	2.570	3.806	3.812
LALJOX	2.757	2.588	2.852	2.589	3.810	3.823
LIMXOU	2.715	2.589	2.811	2.589	3.786	3.786
QULNAM	2.732	2.590	2.804	2.588	3.780	3.800
QULNEQ	2.717	2.598	2.814	2.594	3.790	3.795
ZUDJUD	2.717	2.604	<b>2.945</b>	2.573	3.834	3.835
VIXLIX	2.754	<b>2.546</b>	<b>2.725</b>	<b>2.468</b>	<b>3.609</b>	<b>3.684</b>
Valor medio	<b>2.735</b>	<b>2.583</b>	<b>2.831</b>	<b>2.567</b>	<b>3.774</b>	<b>3.791</b>

Todas las distancias son similares con la excepción de la distancia d<sub>3</sub> del compuesto de *refcode* ZUDJUD, muy alta, y casi todas las de VIXLIX, más bajas.

Respecto a los compuestos de paladio, los 3 son neutros:

- sin sustituyentes, VAKCER, **C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd**. Es similar al compuesto de níquel, QAGWAW, visto anteriormente.
- con un sustituyente -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N en uno de los átomos de nitrógeno más alejados de los grupos carbonilo, QILLUS, **C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Pd**
- con el mismo sustituyente anterior pero colocado en los dos átomos de nitrógeno más alejados, QILLOM, **C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Pd**.

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
VAKCER	2.924	2.685	3.092	2.682	4.027	4.033
QILLUS	2.904	2.713	3.066	2.722	4.029	4.043
QILLOM	2.901	2.696	3.160	2.715	4.055	4.065
Valor medio	<b>2.910</b>	<b>2.698</b>	<b>3.106</b>	<b>2.706</b>	<b>4.037</b>	<b>4.047</b>

Los valores son muy parecidos.

El único compuesto de platino, de *refcode* GEWGUEU, neutro, lleva metilo en C2 y su fórmula es **C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt**.

Las distancias N-N son:

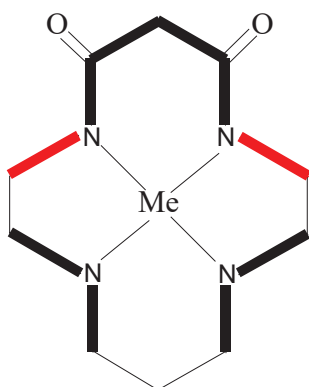
	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
GEWGUEU	2.929	2.691	3.078	2.704	4.030	4.043

Para finalizar este apartado de distancias vamos a comparar los valores medios de los 3 metales:

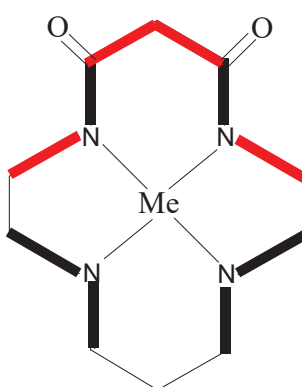
		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
7	Níquel	2.735	2.583	2.831	2.567	3.774	3.791
3	Paladio	2.910	2.689	3.106	2.706	4.037	4.047
1	Platino	2.929	2.691	3.078	2.704	4.030	4.043

Aunque hay pocos datos de compuestos de paladio y platino podemos señalar que sus distancias son mayores que las de los compuestos de níquel.

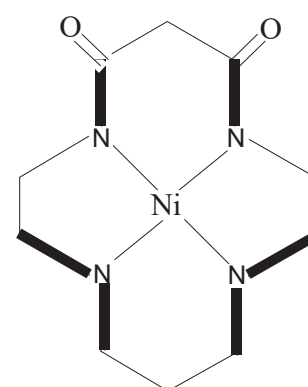
En lo referente a la planaridad, los resultados obtenidos son:



QAGWAW (Ni)  
LALJOX (Ni)  
ZUDJUD (Ni)  
VAKCER (Pd)



QILLUS (Pd)  
QILLOM (Pd)  
GEWGEU (Pt)



QULNAM  
LIMXOU  
QULNEQ

Las dos primeras distribuciones coinciden con ninguna de las 20 conformaciones encontradas para el macrociclo sin complejar. La última es del tipo **conformación 18**.

La estructura de *refcode* VIXLIX tiene todos los ángulos de torsión cercanos a la planaridad a excepción de  $\tau_8$  (62°) y  $\tau_9$  (80°).

## IV.2.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS

Para terminar el estudio vamos a resumir todos los datos obtenidos, por conformaciones, para el macrociclo sin complejar y para el macrociclo complejado con los metales del grupo 10 níquel, paladio y platino.

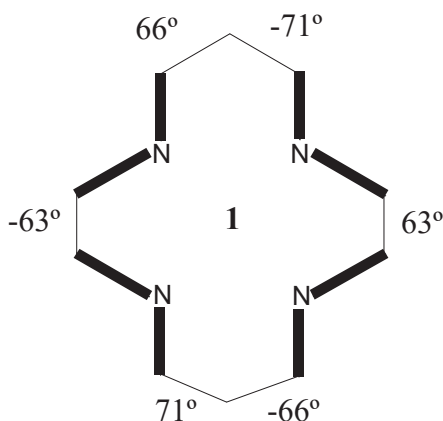
### IV.2.1.- MACROCICLO SIN COMPLEJAR

#### Conformación 1

Se han encontrado un total de 33 compuestos que, desde el punto de vista químico, se distribuyen así:

- 1 compuesto neutro, sin sustituyentes, de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4$ .
- 18 compuestos catiónicos de fórmula  $C_{10}H_{26}N_4^{2+}$  con diversos aniones.
- 5 compuestos con dos sustituyentes en C2 y C7 de fórmulas  $C_{12}H_{32}N_6^{2+}$  (2) y  $C_{12}H_{34}N_6^{4+}$  (3).
- 7 compuestos con sustituyentes en átomos de nitrógeno: un sustituyente (4), dos sustituyentes opuestos (2) y cuatro sustituyentes (1).
- 2 compuestos con ciclohexano adosado.

La primera distribución es fácil de resumir ya que consta de un solo compuesto, de *refcode* FOFDIN, estructura neutra con centro de inversión:

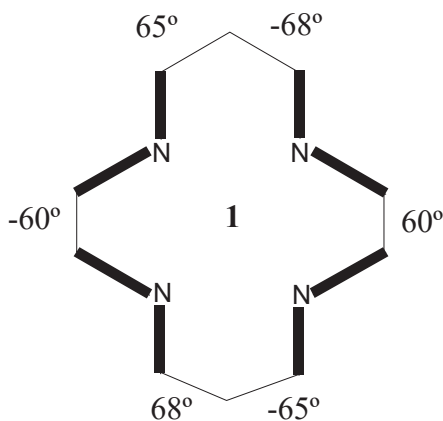


Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
FOFDIN	2.934	2.889	3.996	4.236

La segunda distribución es la más numerosa, 18 elementos. Todas tienen un centro de inversión excepto las de *refcode* DUCRUP y EMIRUN.

El valor medio de los ángulos de torsión es:

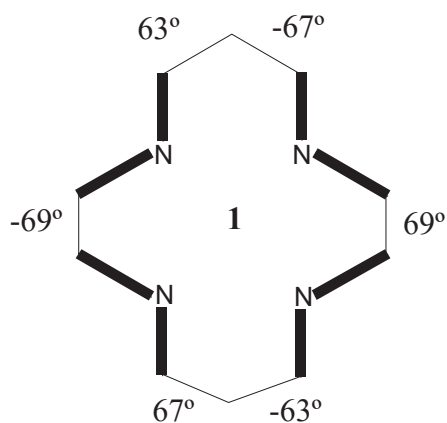


Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
BUDXAA	2.846	2.926	3.833	<b>4.273</b>
CYCLAM	2.870	2.924	3.968	4.223
DUCRUP	<b>2.883</b> <b>2.883</b>	2.890 2.899	3.921	4.243
EMIRIB	2.818	2.964	4.027	4.151
EMIROH	2.847	2.888	3.914	4.192
EMIRUN	2.839 2.848	2.946 2.945	3.927	4.255
EMISAU	<b>2.752</b>	<b>3.083</b>	3.986	<b>4.273</b>
HAXDEP	2.826	2.904	4.012	4.092
HIYLAC	2.865	2.936	3.979	4.221
LUVVED	2.870	2.882	4.055	4.079
NISLAC	2.847	2.877	3.894	4.196
NISLEG	2.864	2.878	3.920	4.196
NISLIK	2.800	2.900	3.949	4.111
QASJEA	2.863	2.912	3.959	4.205
QUDGUR	2.825	2.945	4.059	4.103
SENPIL	2.822	2.975	<b>4.073</b>	4.129
WIFBUI	2.759	<b>2.810</b>	<b>3.775</b>	4.094
ZITQIC	2.794	2.931	4.022	<b>4.076</b>
Valor medio	<b>2.833</b>	<b>2.921</b>	<b>3.957</b>	<b>4.173</b>

Las distancias son parecidas.

La tercera distribución tiene 5 estructuras catiónicas, todas ellas con centro de inversión. El valor medio de los ángulos de torsión es:

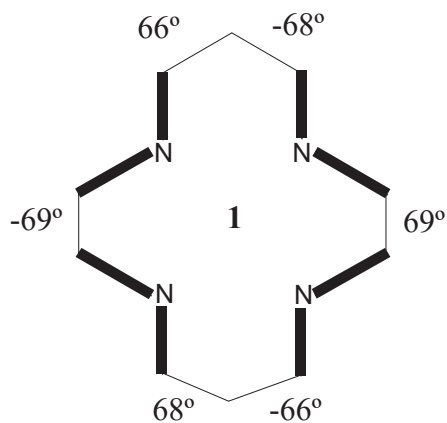


Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
GIFLUD	<b>2.837</b>	2.977	<b>3.920</b>	<b>4.296</b>
MATGET	2.829	<b>3.021</b>	3.981	4.291
GIFMAK	<b>2.771</b>	2.962	3.925	4.183
KENPOI	2.816	2.949	<b>4.004</b>	<b>4.150</b>
VAZDIJ	2.831	<b>2.944</b>	3.997	4.170
Valor medio	<b>2.817</b>	<b>2.971</b>	<b>3.965</b>	<b>4.218</b>

Las distancias son muy parecidas.

La cuarta distribución tiene 7 estructuras. Las 4 que tienen un sustituyente en el átomo de nitrógeno no tienen simetría; las 3 restantes tienen un centro de inversión. Los ángulos de torsión alejados de la planaridad son:



Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
NEXPUC	3.054 2.940	2.895 2.963	4.121	4.150
KACSEM	2.901 <b>2.797</b>	2.999 2.965	4.107	<b>4.140</b>
YIKCOK	2.827 2.962	2.978 3.033	4.143	4.200
DEJXEW	<b>3.085</b> 2.962	<b>2.888</b> 2.958	4.098	4.285
JEHNOA	2.932	2.933	<b>4.070</b>	4.223
QOQXEZ	2.852	3.084	4.163	4.237
YALNEE	2.894	<b>3.191</b>	<b>4.288</b>	<b>4.328</b>
Valor medio	<b>2.967</b> <b>2.909</b>	<b>2.940</b> <b>2.980</b>	<b>4.117</b>	<b>4.194</b>

Los valores son muy diferentes.

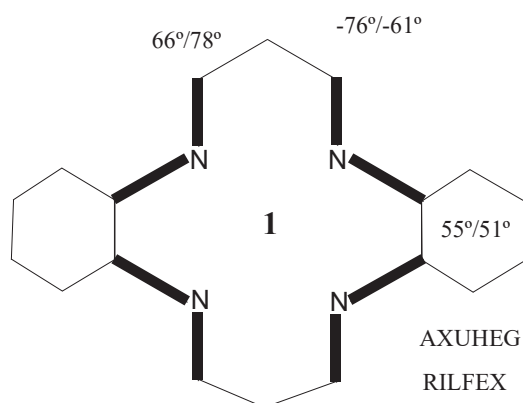
Los cuatro primeros compuestos tienen distancias muy parecidas entre sí.

El compuesto de *refcode* JEHNOA tiene  $d_1 = d_2 = d_3 = d_4$ .

Las distancias de los dos últimos, los de *refcode* QOQXEZ y YALNEE son muy parecidas. Su valor medio es:

	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
Valor medio	2.875	3.138	4.228	4.328

La quinta y última distribución está formada por los 2 compuestos que llevan ciclohexano adosado, AXUHEG y RILFEX, ambas con centro de inversión:



Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
AXUHEG	2.996	2.801	3.962	4.237
RILFEX	3.077	2.796	3.845	4.448
Valor medio	<b>3.037</b>	<b>2.799</b>	<b>3.904</b>	<b>4.343</b>

Los valores son parecidos.

El resumen de todas las distancias de la **conformación 1** se recoge en la tabla siguiente:

	Distribución	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
1	primera	2.934	2.889	3.996	4.236
18	segunda	2.833	2.921	3.957	4.173
5	tercera	2.817	2.971	3.965	4.218
7	cuarta	2.967 2.909	2.940 2.980	4.117	4.194
2	quinta	3.037	2.799	3.904	4.343

Los valores más parecidos se dan en los dos grupos más numerosos presentan los siguientes valores medios ponderados (a efectos de posibles comparaciones):

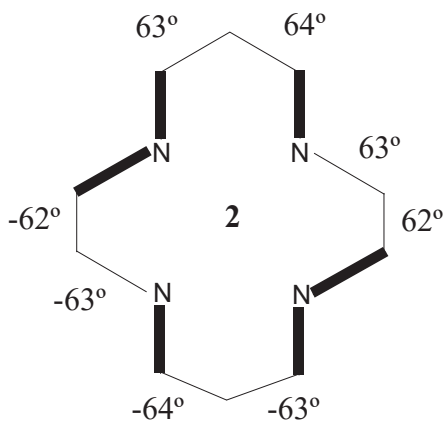
<b>Conformación 1</b>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
Valor medio ponderado	2.829	2.932	3.959	4.183

Es de reseñar que en esta conformación  $d_2 > d_1$  y  $d_4 > d_3$ , hecho que no ocurre de forma general en el resto de casos.

## Conformación 2

Este tipo de conformación solo aparece en 5 estructuras. Todas ellas son catiónicas y poseen un centro de inversión. Los valores medios de sus ángulos de torsión no planos son:





Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
EMISAU (1)	<b>3.673</b>	<b>2.835</b>	<b>3.931</b>	5.254
HAGMIL01 (2)	<b>4.034</b>	3.191	<b>4.870</b>	<b>5.403</b>
BETZIK	3.835	<b>3.222</b>	4.607	5.382
ZITQUO	3.814	3.183	4.702	5.220
MAXZAN	3.785	2.843	4.266	<b>5.160</b>
Valor medio	<b>3.828</b>	<b>3.055</b>	<b>4.475</b>	<b>5.284</b>

Los valores son del mismo orden aunque hay un amplio rango de medidas.

Desde el punto de vista químico:

- EMISAU (1), catión +2, y HAGMIL01 (2), catión +4, no tienen sustituyentes.
- BETZIK, catión +6, tienen dos sustituyentes en C2 y C7.
- ZITQUO, catión +4, y MAXZAN, catión +2, tienen un sustituyente en cada átomo de nitrógeno.

Hay un compuesto de *refcode* YALNII, catión +2, cuyos ángulos de torsión alejados de la planaridad tienen los mismos valores absolutos que los de los compuestos anteriores pero no así sus signos. Además, presenta simetría (un eje  $C_2$  en lugar de centro de inversión) y sus distancias N-N son muy diferentes a las de los otros compuestos:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
YALNII	2.911	3.147	4.030	4.464

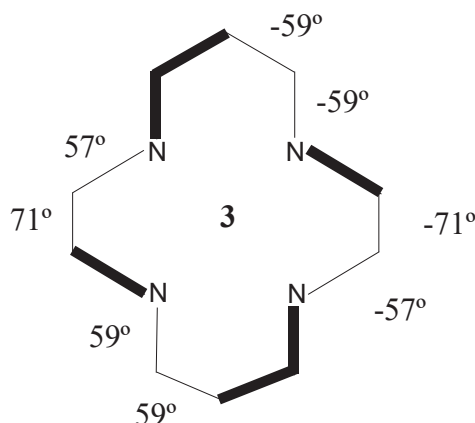
También aquí se da que  $d_2 > d_1$  y  $d_4 > d_3$ .

### Conformación 3

Hay 14 estructuras sin sustituyentes y 19 con sustituyentes en los átomos de nitrógeno por lo que las vamos a resumir por separado.

Las 14 estructuras tienen un centro de inversión y responden a la fórmula  $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Desde el punto de vista químico la diferencia está en el anión ya que son muy variados y complejos: cadenas, ciclos con diversos metales, complejos de Mn, Fe, Al y Cu, etc.

Los valores medios de sus ángulos de torsión no planos son:



Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
ALUPIH	4.293	3.124	5.199	5.418
ALUPON	4.269	3.185	<b>5.063</b>	<b>5.577</b>
CIMWAX	<b>4.379</b>	<b>3.108</b>	5.274	5.464
DUQTAL	4.370	3.195	5.226	5.556
EJETAO	4.331	3.133	5.343	5.348
MOJZUG	4.258	3.119	5.159	5.394
NUSBAE	4.377	3.184	5.333	5.491
PAWVAK	4.321	3.164	5.338	5.374
UMODIJ	<b>4.158</b>	3.155	5.137	<b>5.301</b>
VEBCOU	4.310	<b>3.209</b>	5.286	5.459
VEFNUP	4.354	3.138	5.221	5.509
YENQIR	4.365	3.199	<b>5.364</b>	5.460
ZARFON	4.361	3.145	5.245	5.505
ZITQOI	4.277	3.190	5.295	5.376
Valor medio	<b>4.316</b>	<b>3.161</b>	<b>5.249</b>	<b>5.445</b>

Los valores son muy similares.

Esto permite sugerir que el tipo de anión no afecta.

Dentro de las 19 estructuras que tienen sustituyentes hay 1 con dos sustituyentes, la de *refcode* DUDPUN, y el resto con cuatro. Dentro de este último caso hay 3 grupos:

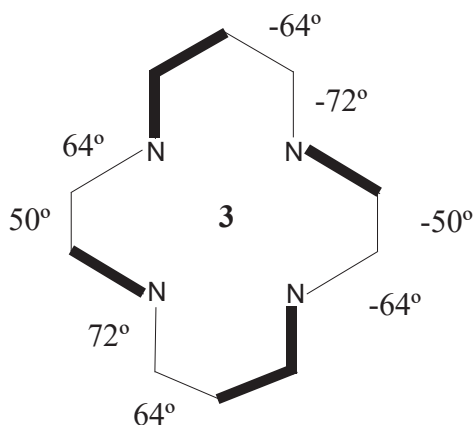
- asimétricos, DUDPIB
- iguales 2x2 en oposición, DUDLAP y DUDPOH.
- todos los sustituyentes iguales, los 15 compuestos restantes.

Los sustituyentes son de los más variopinto:  $-\text{CH}_3$  (2),  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  (2),  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$  (2),  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  (2), etc.

Todas son simétricas (centro de inversión) excepto las de *refcode* RUKFIM y DUDPIB.

Todas son neutras a excepción de AXONUW y AXONOQ, estructuras con un puente interno, catiónicas, con  $\text{NO}_3^-$  como anión.

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
DUDPUN	4.373	2.814	<b>5.181</b>	<b>5.219</b>
LEPXOT	4.309	2.986	5.097	5.384
AXONUW	4.394	<b>3.392</b>	5.041	<b>6.017</b>
AXONOQ	4.385	<b>3.379</b>	5.000	<b>6.025</b>
NEWKUV	4.465	<b>2.801</b>	4.942	5.580
VOBMUU	4.385	2.880	4.940	5.535
IPUKAG	4.426	2.894	5.015	5.547
RUKFIM	4.439 4.394	<b>3.036</b> 2.491	5.031	5.593
TEXNEP	4.355	2.901	5.017	5.440
GILXOP	<b>4.288</b>	2.943	4.900	5.486
WACKUG	4.352	2.898	<b>4.814</b>	5.613
ACUXIF	4.390	2.913	4.866	<b>5.642</b>
XAVZID	4.355	2.978	4.903	5.625
GIZMUX	4.306	2.948	5.047	5.384
COMBAH	4.308	3.016	4.894	5.600
CUMBOB	4.464	2.888	5.045	5.576
DUDPIB	<b>4.489</b> 4.432	2.922 2.888	5.054	5.568
DUDLAP	4.480	2.840	4.998	5.594
DUDPOH	4.405	2.932	5.042	5.529
Valor medio	<b>4.385</b>	<b>2.950</b>	<b>4.994</b>	<b>5.577</b>

Los valores son similares.

Las discrepancias en las distancias  $d_2/d_4$  y  $d_6$  en los compuestos de *refcode* AXONUW y AXONOQ podría deberse a la existencia del puente interno antes citado.

Vamos a comparar los valores medios de ambos grupos:

		$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
14	Sin sustituyente	4.316	3.161	5.249	5.445
19	Con sustituyente	4.385	2.950	4.994	5.577

Las distancias medias son algo diferentes. Como el número de datos es relativamente alto podemos concluir que existen pequeñas diferencias en las distancias de ambos grupos.

Los valores medios ponderados (a efectos de posibles comparaciones) son:

<b>Conformación 3</b>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
Valor medio ponderado	4.356	3.040	5.102	5.521

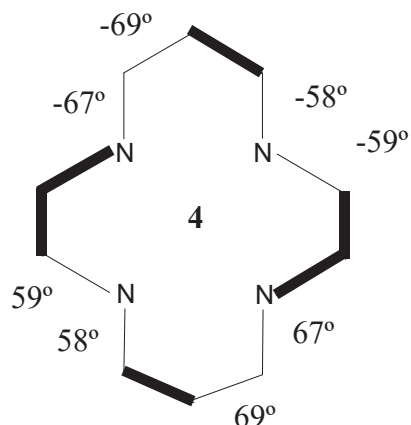
#### Conformación 4

Hay 10 estructuras, 9 de ellas simétricas con centro de inversión.

Desde el punto de vista químico tenemos:

- 5 estructuras sin sustituyentes, catiónicas, de fórmula  $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ . Sus *refcode* son CAHRUZ, HAGMIL01 (1), SUKTUN, ZARFIH y ZARFUT.
- 5 estructuras neutras un sustituyente en cada uno de los átomos de nitrógeno:
  - IXIZAQ, fenilmetilo,  $C_{38}H_{48}N_4$ .
  - IHAPAJ, IPUJAF y WASTIU, piridilmetil en *o*-, *m*-, *p*-, respectivamente,  $C_{34}H_{44}N_8$ .
  - AXONIK, metilo, con sendos puentes –O-H-O- entre los átomos de nitrógeno adyacentes separados por –C-C-,  $C_{14}H_{32}N_4O_4$ .

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
CAHRUZ	4.467	<b>3.839</b>	5.056	<b>6.620</b>
HAGMIL01 (1)	4.483	3.793	5.126	6.533
SUKTUN	4.457	3.790	5.115	6.504
ZARFIH	<b>4.485</b>	3.785	5.125	6.529
ZARFUT	4.434	3.806	5.134	6.475
IXIZAQ	4.489	3.766	5.135	6.504
IHAPAJ	4.382	<b>3.734</b>	<b>5.368</b>	6.422
IPUJAF	<b>4.324</b> 4.390	3.774 3.761	<b>5.599</b>	<b>5.911</b>
WASTIU	4.387	3.749	5.306	<b>6.201</b>
AXONIK	<b>4.627</b>	3.816	<b>5.053</b>	<b>6.812</b>
Valor medio	<b>4.468</b>	<b>3.786</b>	<b>5.158</b>	<b>6.511</b>

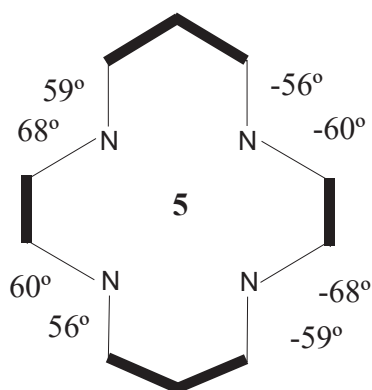
Todas las medidas son del mismo orden excepto en el compuesto de *refcode* IPUJAF que tiene diferentes las distancias  $d_5$  y  $d_6$ . Las diferencias en AXONIK se pueden achacar a la existencia de un puente interno.

### Conformación 5

Hay 8 estructuras sin sustituyentes y 11 con sustituyentes en los átomos de nitrógeno por lo que las vamos a resumir por separado.

Las 8 estructuras sin sustituyentes son catiónicas, de fórmula  $C_{10}H_{28}N_4^{4+}$ , con muy diferentes aniones. Todas presentan centro de inversión excepto la de *refcode* SUXXUF que tiene un plano de simetría y la de *refcode* HAGMEH, que no tiene simetría.

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



Las distancias N-N y sus valores promedio son:

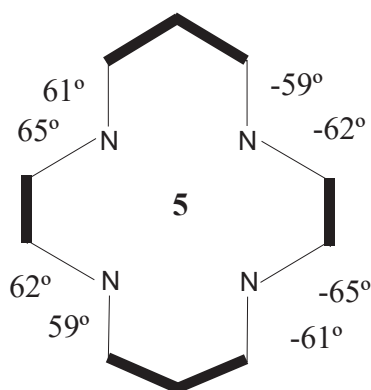
<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
DUQTAL	<b>5.034</b>	<b>3.805</b>	6.286	6.335
HAGMOR	5.002	3.817	6.278	6.305
HAGMEH	5.029	3.835	6.209	6.394
	4.986	3.824		
RAQHOG	<b>4.974</b>	3.809	6.110	6.416
SUKVAV10	4.989	3.807	6.131	6.417
SUXXUF	5.014	3.808	<b>6.295</b>	<b>6.295</b>
	5.012	3.808		
YENQIR	5.006	<b>3.840</b>	<b>5.980</b>	<b>6.623</b>
ZARFED	4.985	3.823	6.143	6.418
Valor medio	<b>5.001</b>	<b>3.817</b>	<b>6.179</b>	<b>6.400</b>

Los valores son bastante similares.

Las 11 estructuras con sustituyentes son todas simétricas (centro de inversión) excepto TATFEA que no tiene elementos de simetría y KOHYIQ que tiene un eje de simetría que pasa por  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$ . Su distribución es:

- un sustituyente, TATFEA, catiónica
- dos sustituyentes en el mismo lado, KOHYIQ, catiónica
- dos sustituyentes opuestos, MAXVUC, catiónica
- cuatro sustituyentes iguales, MAXZER, catiónica y ACUBOQ, neutra
- cuatro sustituyentes 2x2 opuestos, IHISIC, catiónica
- cuatro sustituyentes 2x4, FUSFOO, GUJBAO, VIBPOL, WOPXII y WOPXOO, todas neutras.

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
TATFEA	5.032 <b>4.969</b>	3.801 3.839	6.291	6.293
KOHYIQ	5.009	3.802	6.288	<b>6.288</b>
MAXVUC	5.001	3.812	<b>6.184</b>	6.391
MAXZEQ	<b>5.116</b>	<b>3.783</b>	6.278	6.447
ACUBOQ	5.023	3.844	6.222	6.427
IHSIC	5.016	3.830	6.258	6.364
FUSFOO	5.088	3.863	<b>6.350</b>	6.427
GUJBAO	5.078	3.854	6.275	<b>6.474</b>
VIBPOL	5.073	3.863	6.342	6.411
WOPXII	5.097	3.862	6.335	6.455
WOPXOO	5.077	<b>3.870</b>	6.323	6.444
Valor medio	<b>5.043</b>	<b>3.837</b>	<b>6.286</b>	<b>6.402</b>

Todas son un poco mayores que las anteriores excepto  $d_6$  que es igual.

### Conformación 6

Hay 10 estructuras, 8 de ellas simétricas (centro de inversión). No lo tienen las de *refcode* AQUFEY y EVOHED. Todas son neutras excepto EVOHED, de fórmula  $C_{36}H_{57}N_4^+$  y  $NO_3^-$  como anión.

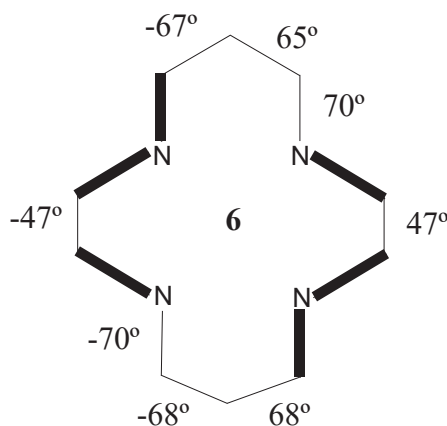
Como 4 de ellas llevan adosado sendos ciclohexanos al anillo macrocíclico, vamos a hacer dos grupos:

-- sin ciclohexano adosado, con sustituyentes en átomos de nitrógeno y/o de carbono:

- AQUFEY, un sustituyente  $-CH_2-CO\cdots$  sobre nitrógeno,  $C_{19}H_{33}N_5O_3S$ .
- DEVJOE, un sustituyente  $-C-O$ -piridina sobre dos nitrógenos opuestos. Lleva un grupo *o*-metoxifenil en C1 y C6,  $C_{38}H_{50}N_6O_2$ .
- ICALON, un sustituyente  $-CH_2-CH_2-CH_2-N$  sobre nitrógenos opuestos. Lleva un metilo en C1, C5, C6 y C10, y dos metilos en C3 y C8,  $C_{24}H_{46}N_6$ .

- IJOLEY, estructura similar a la anterior pero con sustituyente  $-\text{CH}_2$ -naftaleno en átomos de nitrógeno opuestos,  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_4$ .
- MAFJAF, similar a las anteriores con  $-\text{CH}_2$ -(2-hidroxi-3-formil-5-metilfenil) como sustituyente en átomos de nitrógeno opuestos,  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_4$ .
- SEDDAH, similar a las anteriores con  $-\text{CH}_2$ -ferroceno,  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Fe}_2$ .

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



La estructura de *refcode* AQUFEY tiene  $\tau_5$  y  $\tau_{12}$  con valores del mismo signo, y  $\tau_{11}$  y  $\tau_{13}$  se alejan de la planaridad ( $163^\circ$  aprox.).

Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
AQUFEY	<b>2.996</b> <b>2.867</b>	<b>2.809</b> 2.925	3.489	<b>3.916</b>
DEVJOE	2.957	2.869	<b>3.289</b>	4.810
ICALON	2.947	2.924	3.377	4.802
IJOLEY	2.984	<b>2.941</b>	3.384	<b>4.863</b>
MAFJAF	2.993	2.847	3.379	4.765
SEDDAH	2.956	2.893	<b>3.528</b>	<b>4.663</b>
Valor medio	<b>2.961</b>	<b>2.890</b>	<b>3.408</b>	<b>4.637</b> <b>4.781</b>

Todas las medidas son similares excepto las del compuesto de *refcode* AQUFEY que tiene un valor mucho más bajo para  $d_6$ .

-- con ciclohexano adosado, con sustituyentes en átomos de nitrógeno y/o de carbono:

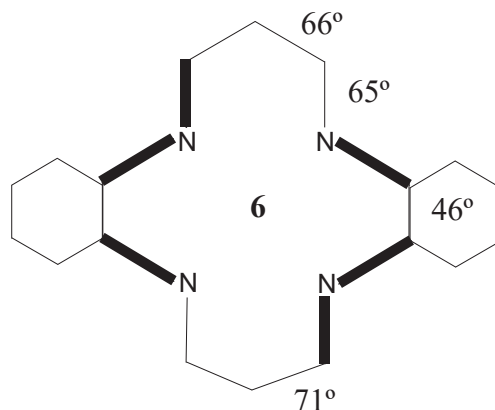
Tres de ellas llevan metilo en C1 y C6 y sobre átomos de nitrógeno opuestos:



- OCOSEE, un grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$ .
- REBFUA, un grupo  $-\text{CH}_2$ -fenilo,  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_4$ .
- DIXWUC, un grupo  $-\text{CH}_2$ -naftaleno con N en posición *orto*-,  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_6$ .

Además, EVOHED, catiónica, lleva etilo en lugar de metilo en C1 y C6, y sobre nitrógenos opuestos lleva  $-\text{CH}_2$ -fenilo,  $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_4^+$ . El anión es  $\text{NO}_3^-$ .

Los valores medios de los ángulos de torsión no planos son:



Sus distancias N-N y valores promedio se recogen en la tabla siguiente:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
OCOSEE	<b>3.120</b>	<b>2.837</b>	3.464	<b>4.854</b>
REBFUA	3.025	2.818	3.489	4.693
DIXWUC	3.046	2.817	<b>3.517</b>	4.697
EVOHED	2.929	2.799	<b>3.440</b>	<b>4.473</b>
	<b>2.816</b>	<b>2.740</b>		
Valor medio	<b>3.016</b>	<b>2.810</b>	<b>3.478</b>	<b>4.679</b>

Las distancias son muy parecidas.

Comparando ambos grupos tenemos:

	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
Sin ciclohexano adosado	2.961	2.890	3.408	4.637 4.781
Con ciclohexano adosado	3.016	2.810	3.478	4.679

Los valores resultan algo diferentes pero no es posible sacar conclusiones dado el bajo número de ambas muestras.

En lo referente a valores medios en distancias N-N el resumen de las conformaciones más importantes es:

Conformación	Núm.	d <sub>1</sub> /d <sub>3</sub>	d <sub>2</sub> /d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>5</sub>	fórmula
<b>Conformación 1</b>	18	2.833	2.921	3.957	4.173	<b>C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 1</b>	5	2.817	2.971	3.965	4.218	
<b>Conformación 2</b>	5	3.828	3.055	4.475	5.284	
<b>Conformación 3</b>	14	4.316	3.161	5.249	5.445	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 3</b>	19	4.385	2.950	4.994	5.577	
<b>Conformación 4</b>	10	4.468	3.786	5.518	6.511	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> (5)</b>
<b>Conformación 5</b>	8	5.001	3.817	6.179	6.400	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 5</b>	11	5.043	3.837	6.286	6.402	
<b>Conformación 6</b>	5	2.961	2.890	3.408	4.637	
<b>Conformación 6</b>	4	3.016	2.810	3.478	4.979	

Los valores medios de las distancias N-N son singulares para cada tipo de conformación.

#### IV.2.2.- MACROCICLO COMPLEJADO

Cuando el macrociclo se compleja con alguno de los metales del Grupo 10 níquel, paladio o platino, solo adopta unas pocas de las 20 conformaciones que hemos encontrado cuando está sin complejar. La más abundante es, con mucho, la **conformación 1**.

También hay que resaltar el hecho de que la mayoría de estructuras que llevan adosados anillos bencénicos son planas o casi planas por lo que su resumen se obvia. Solamente hay una estructura, la de *refcode* LUXMIA, que perteneciendo a este grupo es del tipo **conformación 1** y en ese grupo la colocaremos.

La mayoría de las estructuras que sirvieron para preparar el Tutorial, las que llevan el grupo carbonilo en C1 y C3, también dan resultados distintos a las del resto de estructuras por lo que solo citaremos a las que estén dentro de la generalidad.

En resumen, tenemos 3 grupos:

-- estructuras con conformaciones similares a las adoptadas por el macrociclo libre, sin complejar.

- estructuras con anillos bencénicos adosados.
- estructuras con un grupo carbonilo en C1 y C3 (Tutorial).

Solo vamos a resumir el primer grupo, cuya distribución por conformaciones es la siguiente:

- **Conformación 1:** 43 estructuras
- **Conformación 2:** 2 estructuras
- **Conformación 6:** 3 estructuras
- **Conformación 8:** 2 estructuras
- **Conformación 9:** 1 estructuras
- **Conformación 18:** 5 estructuras

Como todas las conformaciones son poco numerosas excepto la **conformación 1**, dejamos el resumen de ésta para el final.

### Conformación 2

Tiene dos estructuras:

- un compuesto catiónico tetracoordinado de níquel de *refcode* KIMWEI, de fórmula  $C_{18}H_{36}N_4Ni^{2+} 2 Cl^-$ .
- un compuesto tetracoordinado de paladio de *refcode* JEDDIF con un sustituyente  $-CH_2$ -fenilo en cada átomo de nitrógeno. Su fórmula es  $C_{38}H_{48}N_4Pd^{2+} 2 PF_6^-$ .

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
KIMWEI (Ni)	2.747	2.683	2.762	2.683	3.806	3.838
JEDDIF (Pd)	3.115	2.841	3.104	2.832	4.136	4.199

Las distancias son mucho mayores en el segundo compuesto pero no hay comparación posible ya que son macrociclos con grandes diferencias entre ellos y de metales diferentes.

### Conformación 6

Hay 3 estructuras:

- un compuesto hexacoordinado de níquel, de *refcode* FAGVUE, de fórmula  $C_{10}H_{28}N_4O_2Ni^{2+} 2 Cl^-$ .

- un compuesto de *refcode* BIMQOD, que tiene un eje de simetría  $C_2$ , formado por dos macrociclos de níquel hexacoordinado unidos por sendos puentes  $SH^-$ , de fórmula  $C_{20}H_{50}N_8S_2Ni^{2+} 2 ClO_4^-$ . Cada macrociclo es de una conformación diferente: el otro es del tipo **conformación 1**.
- un compuesto de paladio pentacoordinado, de *refcode* BEQLUE, con un puente interno  $-C-C-$  entre átomos de nitrógeno opuestos, de fórmula  $C_{14}H_{30}N_4ClPd^+ Cl^-$  y dos moléculas de agua como solvato.

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
FAGVUE (Ni)	3.044	2.795	3.039	2.804	3.193	4.210
BIMQOD (Ni)	2.962	2.805	2.962	2.805	3.140	4.206
BEQLUE (Pd)	3.210	2.832	3.004	3.019	2.955	4.167
Valor medio	<b>3.072</b>	<b>2.807</b>	<b>3.002</b>	<b>2.876</b>	<b>3.096</b>	<b>4.194</b>

Pese a tratarse de macrociclos diferentes y metales diferentes, las distancias son parecidas.

### Conformación 8

Hay 2 estructuras:

- un compuesto tetracoordinado de níquel, de *refcode* ZOPCOW, con eje de simetría  $C_2$ , metilo como sustituyente en C1, C3, C6 y C8, que lleva adosados en el macrociclo sendos ciclohexanos. Su fórmula es  $C_{22}H_{44}N_4Ni^{2+} 2 C_2H_3O_2^-$ .
- un compuesto hexacoordinado de platino, de *refcode* GIMRID, que presenta un puente  $-CH_2-NH-$  entre C2 y el metal, y otro similar entre C7 y el metal, lo que da lugar a 3 moléculas de macrociclo, dos de ellas de conformación desconocida hasta ahora. La fórmula es  $C_{14}H_{34}N_8O_2Pt^{4+} 4 CF_3-SO_3^-$  y una molécula de agua como solvato.

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
ZOPCOW (Ni)	3.044	2.795	3.039	2.804	3.193	4.210
GIMRID (Pt)	3.210	2.832	3.004	3.019	2.955	4.167

Las distancias son del mismo orden.

### Conformación 9

Hay una sola estructura:

- al igual que el anterior compuesto de níquel de *refcode* ZOPCOW, el de *refcode* WENLUW también lleva adosados sendos ciclohexanos pero lleva metilo solo

en C1 y C7. Es una estructura con centro de inversión y su fórmula es  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$ .

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1/d_3$	$d_2/d_4$	$d_5$	$d_6$
WENLUW (Ni)	2.836	2.546	3.776	2.804

### Conformación 18

Hay un total de 5 estructuras:

- el compuesto de níquel de *refcode* VOVVIL, que al igual que los anteriores lleva adosados sendos ciclohexanos. No tiene grupo metilo como sustituyente y su fórmula es  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}^{2+} 2 \text{NO}_3^-$ .

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
VOVVIL	2.655	2.675	2.871	2.681	3.841	3.852

- el compuesto tetracoordinado de platino de *refcode* PIGJIY, con metilo como sustituyente en los 4 átomos de nitrógeno. Su fórmula es  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Pt}^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$ . Hay otro compuesto homólogo de paladio, de *refcode* FAZYEK, con  $\text{PF}_6^-$  como anión. Ambos tienen un plano de simetría que pasa por C2 y C7. Esta nueva estructura tiene una conformación que no está entre las 20 encontradas para el macrociclo libre.

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$
FAZYEK (Pd)	2.968	2.859	2.946	2.859	4.113	4.113
PIGJIY (Pt)	2.960	2.855	2.964	2.855	4.114	4.114

Las distancias son prácticamente iguales por lo que el tipo de metal no parece que influya.

Hay 3 compuestos neutros de níquel con un grupo carbonilo en C1 y C3 (Tutorial):

- LIMXOU, con plano de simetría que pasa por C2 y C7. Lleva un sustituyente *p*-aminofenilmetil en C2. Su fórmula es  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2\text{Ni}$ .
- QULNAM, lleva antracenilmetil en C2. Su fórmula es  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$ . Lleva  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como solvatos.
- QULNEQ, similar al anterior pero con un grupo metilo como sustituyente en el antraceno. Su fórmula es  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$ . Lleva 3 moléculas de  $\text{CD}_4\text{O}$  como solvato.

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
LIMXOU	2.715	2.589	2.811	2.589	3.786	3.786
QULNAM	2.732	2.590	2.804	2.588	3.780	3.800
QULNEQ	2.717	2.598	2.814	2.594	3.790	3.795
Valor medio	<b>2.721</b>	<b>2.592</b>	<b>2.810</b>	<b>2.590</b>	<b>3.785</b>	<b>3.794</b>

Las distancias son prácticamente iguales y algo diferentes a las de los otros compuestos de este tipo de macrociclo.

### Conformación 1

Es la más numerosa. Para facilitar el resumen vamos a separar los compuestos según su fórmula y si son tetra- o hexacoordinados. El resultado es:

- compuestos tetracoordinados de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Me^{2+}$  (Me = Ni, Pd, Pt).
- compuestos hexacoordinados con la misma fórmula más la de los dos nuevos ligandos. No hay compuestos de platino.
- compuestos tetracoordinados de níquel con ciclohexano adosado.
- compuestos hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado.
- complejo de *refcode* LUXMIA que es el único con benceno adosado que no es plano o casi plano. Es una cadena hexacoordinada de níquel de fórmula  $(C_{19}H_{39}N_{10}CrNi^{2+})_n 2n(PF_6^-)$ . Lleva  $2n H_2O$  como solvato.
- compuestos de paladio y platino tetracoordinados con sustituyentes en átomos de carbono.
- compuestos de platino hexacoordinados con sustituyentes en átomos de carbono.
- compuestos de paladio y platino tetracoordinados con sustituyentes en átomos de nitrógeno.

-- compuestos tetracoordinados de níquel, paladio y platino de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Me^{2+}$ .

Las distancias N-N y los valores promedio para los compuestos de níquel son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	anión	sim.
BEWZOT	2.797	2.655	2.832	2.649	3.866	3.868	$C_2Cl_3NO_5Ru^{2-}$	--
CAFHUM	2.839	2.672	2.839	2.672	3.880	3.918	$2 I^-$	$C_i$
EHEQEN	2.837	2.612	2.837	2.612	3.803	3.910	$C_8H_4O_6S_4Mn^{2-}$	$C_i$
FAGWAL	2.722	2.742	2.722	2.742	3.828	3.828	$Cl_4Zn^{2-}$	$C_2$
FISKEX	2.850	2.672	2.865	2.658	3.878	3.936	$2 ClO_4^{2-}$	--
JISDOF	2.933	2.735	2.933	2.735	4.009	4.011	$2 H_2PO_4^-$	$C_i$
JIZTUH	2.849	2.632	2.849	2.632	3.870	3.888	$2 I^-$	$C_i$
KANXED	2.789	2.640	2.789	2.640	3.825	3.854	$2 Cl^-$	$C_i$
LIDVUQ	2.762	2.532	2.761	2.628	3.757	3.800	$2 ClO_4^-$	--
MAFRIV	2.808	2.684	2.808	2.684	3.854	3.915	$2 CF_3O_3S^-$	$C_i$
YOFKIO	2.815	2.683	2.815	2.683	3.888	3.890	$2 C_4H_4Cl_3N_2Re^-$	$C_i$
Valor medio	<b>2.818</b>	<b>2.660</b>	<b>2.823</b>	<b>2.667</b>	<b>3.860</b>	<b>3.893</b>		

Las distancias son del mismo orden.

Las distancias N-N y los valores promedio para los compuestos de paladio son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	anión	sim.
BUXSES	3.302	2.774	3.302	2.774	4.108	4.111	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
BUXSIW	3.056	2.721	3.084	2.721	4.102	4.102	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	plano
DUJSUW	3.020	2.769	3.020	2.769	4.091	4.104	2 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
IROLAD	2.979	2.774	2.979	2.774	4.066	4.075	ciclo	C <sub>i</sub>
IXIYOD	3.002	2.738	3.003	2.750	4.061	4.073	2 Cl <sup>-</sup>	--
PABJIM	3.009	2.756	3.009	2.756	4.076	4.085	2 Ac <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
QASKIF	2.997	2.762	3.008	2.771	4.072	4.094	2 Cl <sup>-</sup>	--
Valor medio	<b>3.052</b>	<b>2.756</b>	<b>3.058</b>	<b>2.759</b>	<b>4.074</b>	<b>4.092</b>		

Las distancias son del mismo orden.

Las distancias N-N y los valores promedio para los compuestos de platino son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	anión	Sim.
PIGJEU	3.030	2.728	3.078	2.731	4.095	4.097	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
SONNEO	3.030	2.738	3.030	2.738	4.078	4.090	2 Cl <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
Valor medio	<b>3.030</b>	<b>2.733</b>	<b>3.054</b>	<b>2.735</b>	<b>4.087</b>	<b>4.094</b>		

Las distancias son muy parecidas.

Los valores medios de las distancias para los 3 metales son:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
11	níquel	2.818	2.660	2.823	2.667	3.860	3.893
7	paladio	3.052	2.756	3.058	2.759	4.074	4.092
2	platino	3.030	2.733	3.054	2.735	4.087	4.094

Aunque hay pocos datos de compuestos de platino sus medidas son similares a las de los compuestos de paladio, y las de paladio y platino son mayores que las de los compuestos de níquel.

-- compuestos hexacoordinados de níquel y paladio con la misma fórmula.

Las distancias N-N y los valores promedio para los compuestos hexacoordinados de níquel son:

<i>Refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	anión	sim.
COMVEF	3.032	2.776	3.032	2.776	4.102	4.120	--	C <sub>i</sub>
DEFKAA	2.877	2.697	2.877	2.697	3.950	3.957	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>

FAFLUV	3.037	2.819	3.037	2.819	4.138	4.149	H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Ni <sup>2+</sup>	C <sub>i</sub>
GUTWOH	2.995	2.783	2.995	2.783	4.080	4.097	C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Ni <sup>2-</sup>	C <sub>i</sub>
GUYNET	3.039	2.796	3.039	2.796	4.129	4.130	--	C <sub>i</sub>
JUXYAC	3.014	2.839	3.016	2.792	4.118	4.132	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
MAFRER	3.042	2.789	3.042	2.789	4.125	4.127	2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
SASPAD	2.863	2.705	2.883	2.691	3.934	3.949	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
BIMQOD	3.028	2.804	3.028	2.804	4.127	4.127	--	plano
HAYDUM	3.039	2.806	3.039	2.806	4.130	4.142	2 mol. U.A.	C <sub>i</sub>
Valor medio	<b>2.997</b>	<b>2.781</b>	<b>2.999</b>	<b>2.775</b>	<b>4.083</b>	<b>4.093</b>		

Los valores son del mismo orden.

Las distancias promedio son mayores en estos compuestos hexacoordinados de níquel que en los tetracoordinados del mismo metal:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
11	Tetra-	2.818	2.660	2.823	2.667	3.860	3.893
10	Hexa-	2.997	2.781	2.999	2.775	4.083	4.093

Las distancias N-N y los valores promedio para los compuestos hexacoordinados de paladio son:

refcode	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	anión	sim.
BUXSOC	3.048	2.778	3.048	2.778	4.121	4.127	2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
IROLEH	2.967	2.812	2.967	2.812	4.037	4.138	2 Cl <sup>-</sup>	C <sub>i</sub>
Valor medio	<b>3.008</b>	<b>2.795</b>	<b>3.008</b>	<b>2.795</b>	<b>4.079</b>	<b>4.133</b>		

Las distancias son similares a las de los compuestos hexacoordinados de níquel. Respecto a los tetracoordinados de paladio, ya estudiados, las distancias son similares. Al haber pocos datos no es posible extraer conclusiones.

-- compuestos tetracoordinados de níquel con ciclohexano adosado.

Al no haber complejos de paladio y platino con este tipo de macrociclo no podremos efectuar comparaciones.

Hay 5 estructuras que responden a la fórmula C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ni<sup>2+</sup> con diferentes aniones (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc.) y llevan metilo como sustituyente en C1 y C6. Todas tienen un centro de inversión excepto la de refcode TISCUT.

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

refcode	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BICWIU	2.859	2.669	2.859	2.669	3.894	3.929
ILUDOI	2.840	2.655	2.840	2.655	3.856	3.919



TEHTAB	2.850	2.656	2.850	2.656	3.882	3.909
UNIKIL	2.877	2.706	2.877	2.706	3.930	3.970
TISCUT	2.796	2.618	2.786	2.588	3.786	3.832
Valor medio	2.844	2.661	2.842	2.655	3.870	3.912
	2.857	2.672	2.875	2.672	3.891	3.932

Los valores medios los hemos calculado teniendo en cuenta la presencia/ausencia del compuesto de *refcode* TISCUT.

Todas las distancias son parecidas excepto en el caso del compuesto de *refcode* TISCUT, que son menores que la media de las cuatro (en negrita y en negro). Esta estructura presenta unos valores que se alejan de la planaridad que define a la **conformación 1** en los ángulos de torsión  $\tau_6$  ( $158^\circ$ ),  $\tau_{11}$  ( $160^\circ$ ) y  $\tau_{13}$  ( $135^\circ$ ).

-- compuestos hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado.

Hay 7 compuestos de níquel y no hay de paladio y de platino. Al igual que en el caso anterior en el esqueleto del macrociclo hay un metilo en C1 y C6. Las fórmulas de los compuestos varían, por tanto, en función de los ligandos que se unen al átomo de níquel. Todas las estructuras son simétricas (centro de inversión) excepto la de *refcode* BAQDEC.

Las distancias N-N y sus valores promedio son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
BAQCUR	3.078	2.758	3.078	2.758	4.107	4.159
BAQDAY	3.075	2.784	3.075	2.784	4.114	4.183
BAQDEC	3.067	2.732	3.143	2.841	4.143	4.199
BICWEQ	3.113	2.779	3.113	2.779	4.151	4.195
OROGIM	3.071	2.756	3.071	2.756	4.086	4.166
VAQPAE	3.092	2.799	3.092	2.799	4.144	4.197
VAQPEI	3.098	2.785	3.098	2.785	4.161	4.171
Valor medio	<b>3.085</b>	<b>2.770</b>	<b>3.096</b>	<b>2.786</b>	<b>4.129</b>	<b>4.181</b>

Las distancias son muy parecidas.

Los valores medios para estas estructuras de níquel tetra- y hexacoordinado son:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
5	Ni tetra-	2.857	2.672	2.857	2.672	3.891	3.932
7	Ni hexa-	3.085	2.770	3.096	2.786	4.129	4.181

El número de estructuras no es muy elevado pero la tendencia es clara: la distancia de todos los compuestos hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado es bastante mayor que la de los mismos compuestos tetracoordinados.

-- compuesto hexacoordinado de níquel con benceno adosado.

El único complejo que adopta la **conformación 1** (la mayoría de las estructuras son planas o casi planas) es el de *refcode* LUXMIA, que presenta centro de inversión. Sus distancias N-N son:

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
LUXMIA	3.067	2.797	3.067	2.797	4.124	4.177

Estos valores son similares a los de las distancias medias de los hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado.

Para terminar con los compuestos que presentan la **conformación 1** vamos a resumir los compuestos de paladio y platino tetra- y hexacoordinados con sustituyentes en átomos de carbono o en átomos de nitrógeno. No se ha hecho el estudio con los compuestos de níquel, para cualquier conformación, dado el elevado número de estructuras que hay.

-- compuestos de paladio y platino tetra- y hexacoordinados con sustituyentes en átomos de carbono.

Las distancias N-N se recogen en las tablas siguientes:

Tetracoordinados de paladio								
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	fórmula	sim.
TACVOI	3.002	2.764	3.002	2.764	4.073	4.087	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Pd <sup>4+</sup>	C <sub>i</sub>
TOBJEZ	2.999	2.759	2.999	2.759	4.069	4.081	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd <sup>2+</sup>	C <sub>i</sub>

Las distancias son muy parecidas.

Tetracoordinados de platino								
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	fórmula	sim.
TACVUO	3.015	2.762	3.015	2.762	4.087	4.090	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Pt <sup>4+</sup>	C <sub>i</sub>
GISJOH	3.026	2.766	3.026	2.766	4.072	4.127	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt <sup>2+</sup>	C <sub>i</sub>
SONNIS	3.024	2.767	3.021	2.767	4.083	4.110	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Pt <sup>2+</sup>	--

Las distancias son muy parecidas.

Hexacoordinados de platino								
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	fórmula	sim.
VOZZAL	3.048	2.762	3.048	2.762	4.112	4.114	<b>C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pt<sup>4+</sup></b>	C <sub>i</sub>
VOZYUE	3.024	2.755	3.024	2.755	4.078	4.103	<b>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>Pt<sup>2+</sup></b>	C <sub>i</sub>

Las distancias son muy parecidas.

Las distancias en cada uno de los grupos son muy parecidas pero hay pocos datos para poder sacar conclusiones. No obstante podemos hacer comparaciones:

Tetracoordinados de paladio y platino								
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	fórmula	anión
TACVOI	3.002	2.764	3.002	2.764	4.073	4.087	<b>C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>Pd<sup>4+</sup></b>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
TACVUO	3.015	2.762	3.015	2.762	4.087	4.090	<b>C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>Pt<sup>4+</sup></b>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Tetracoordinados de paladio y platino								
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>	fórmula	anión
TOBJEZ	2.999	2.759	2.999	2.759	4.069	4.081	<b>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pd<sup>2+</sup></b>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
GISJOH	3.026	2.766	3.026	2.766	4.072	4.127	<b>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pt<sup>2+</sup></b>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

El número de muestras es bajo, las diferencias son mínimas, pero las distancias de los complejos de platino son levemente mayores que las de los de paladio.

Al no haber compuestos hexacoordinados de paladio no se pueden hacer comparaciones con los existentes de platino.

-- compuestos tetracoordinados de paladio con sustituyentes en átomos de nitrógeno.

Hay 2 complejos con la misma fórmula catiónica, **C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Pd<sup>2+</sup>**, que se diferencian en la posición que ocupa el sustituyente -CH<sub>2</sub>-fenilo: nitrógenos consecutivos en el compuesto de *refcode* TANXAI (2 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) y nitrógenos opuestos en TANXEM (2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), que tiene centro de inversión.

Las distancias N-N son:

<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
TANXAI	3.129	2.818	2.950	2.798	4.135	4.139
TANXEM	3.026	2.797	3.026	2.797	4.096	4.146

Las distancias son muy parecidas.

Vamos a realizar una última comparación: compuestos tetracoordinados de paladio con sustituyentes en átomos de carbono frente a los que los tienen en átomos de nitrógeno:

Sustituyentes en átomos de carbono						
<i>refcode</i>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
TACVOI	3.002	2.764	3.002	2.764	4.073	4.087
TOBJEZ	2.999	2.759	2.999	2.759	4.069	4.081
Sustituyentes en átomos de nitrógeno						
TANXAI	3.129	2.818	2.950	2.798	4.135	4.139
TANXEM	3.026	2.797	3.026	2.797	4.096	4.146

Aunque el número de datos es muy pequeño se observa una tendencia clara: en general, los compuestos tetracoordinados de paladio con sustituciones en átomos de nitrógeno tienen mayores distancias que los compuestos con sustituciones en átomos de carbono.

El resumen de la **conformación 1**, la más numerosa, es el siguiente:

- compuestos tetracoordinados de fórmula  $C_{10}H_{24}N_4Me^{2+}$  (Me = Ni, Pd, Pt)

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
11	níquel	2.818	2.660	2.823	2.667	3.860	3.893
7	paladio	3.052	2.756	3.058	2.759	4.074	4.092
2	platino	3.030	2.733	3.054	2.735	4.087	4.094

- compuestos hexacoordinados de níquel y paladio:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
10	níquel	2.997	2.781	2.999	2.775	4.083	4.093
2	paladio	3.008	2.795	3.008	2.795	4.079	4.133

- compuestos tetra- y hexacoordinados de níquel con ciclohexano adosado:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
5	Ni tetra-	2.857	2.672	2.857	2.672	3.891	3.932
7	Ni hexa-	3.085	2.770	3.096	2.786	4.129	4.181

- compuestos de paladio y platino tetra- y hexacoordinados con sustituyentes en átomos de carbono, con las siguientes distancias medias:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
2	Pd tetra-	3.001	2.762	3.001	2.762	4.071	4.084
3	Pt tetra-	3.022	2.765	3.021	2.765	4.081	4.109
2	Pt hexa-	3.036	2.759	3.036	2.759	4.095	4.109

- compuestos de paladio tetracoordinados con sustituyentes en átomos de nitrógeno, con las siguientes distancias medias:

		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>6</sub>
2	Pd tetra-	3.118	2.808	2.988	2.798	4.116	4.143



# CAPÍTULO V





## V.- CONCLUSIONES

1. El macrociclo sin complejar es muy flexible. Es un anillo de 14 miembros que, teóricamente, se puede considerar como la mezcla de dos anillos de 6 y 8 miembros. Se han encontrado 20 conformaciones diferentes desde el punto de vista de la planaridad. Algunas de ellas se había predicho teóricamente.
- 2.- Las conformaciones más abundantes del macrociclo sin complejar, los valores medios de las distancias N-N y la fórmula de los compuestos más representativos son:

Conformación	Núm.	d <sub>1</sub> /d <sub>3</sub>	d <sub>2</sub> /d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>5</sub>	fórmula
<b>Conformación 1</b>	18	2.833	2.921	3.957	4.173	<b>C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 1</b>	5	2.817	2.971	3.965	4.218	
<b>Conformación 2</b>	5	3.828	3.055	4.475	5.284	
<b>Conformación 3</b>	14	4.316	3.161	5.249	5.445	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 3</b>	19	4.385	2.950	4.994	5.577	
<b>Conformación 4</b>	10	4.468	3.786	5.518	6.511	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> (5)</b>
<b>Conformación 5</b>	8	5.001	3.817	6.179	6.400	<b>C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>
<b>Conformación 5</b>	11	5.043	3.837	6.286	6.402	
<b>Conformación 6</b>	5	2.961	2.890	3.408	4.637	
<b>Conformación 6</b>	4	3.016	2.810	3.478	4.979	

Los valores medios de las distancias N-N son singulares para cada tipo de conformación.

- 3.- Cuando el macrociclo se compleja con los metales del grupo 10 su tamaño cambia.

Las conformaciones más abundantes son:

- **Conformación 1:** 43 estructuras
- **Conformación 2:** 2 estructuras
- **Conformación 6:** 3 estructuras
- **Conformación 8:** 2 estructuras
- **Conformación 9:** 1 estructura
- **Conformación 18:** 5 estructuras.

También aparecen estructuras nuevas que no están entre las 20 encontradas para el macrociclo sin complejar.

4.- En los complejos de níquel con ciclohexano adosado las distancias promedio N-N de los hexacoordinados son mayores que las de los tetracoordinados.

5.- En los complejos tetracoordinados de níquel con benceno adosado, todos neutros, los valores de las distancias N-N son similares y todas las estructuras son planas o casi planas.

Los complejos tetracoordinados de paladio y platino tienen mayor tamaño que los de níquel, y los hexacoordinados de níquel son los de mayor tamaño (no hay complejos de paladio y platino).

6.- Se han estudiado todos los complejos de paladio y platino encontrados en la CSD y los similares de níquel. Los aspectos globales más importantes son:

- En los casos en que se han podido establecer comparaciones se ha comprobado que el anión que acompaña al complejo catiónico no influye.
- El cambio de metal no afecta a la planaridad en los complejos tetracoordinados de níquel, paladio y platino.
- Las distancias promedio N-N de los macrociclos tetracoordinados de platino son levemente superiores a las distancias de los homólogos de paladio.